THÈSES

présentées

DEVANT LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON

par

Bernard MARZLUF

Ingénieur-Chimiste E. S. C. M.

pour l'obtention

DU TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PREMIÈRE THÈSE :

" CONTRIBUTION A L'ETUDE DU NITRURE DE BORE "

DEUXIÈME THÈSE :

" COMPOSÉS MOLECULAIRES D'INCLUSION "

SOUTENUES LE 20 MAI 1958 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. JACQUEMAIN ..... Président

PERROT ..... } Assesseurs

BERNARD ..... }

UNIVERSITE DE BESANCON FACULTE DES SCIENCES

Doyen Honoraire : M. GLANGEAUD

Professeurs Honoraires : MM. BAILLAUD - TOURNEUX - TRILLAT - VENCENSIN

Maître de Conférences honoraire : M. GRANIER

Doyen : M. JACQUEMAIN L.H. - C.G. - O.P.A. Chimie Appliquée

Assesseur :

M. MESNAGE O.P.A. ..... Chronométrie

Professeurs :

MM. CHATELET O.P.A. ..... Mathématiques

CROISOT ch. P.A. ..... Méthodes Mathématiques de la Physique

DELHAYE ..... Astronomie

DREYFUSS O.P.A. ..... Géologie et Minéralogie

DUFFIEUX L.H. - O.P.A. M.A..... Physique Générale

JULLIEN O.L.H.-C.G.-M.M.-O.P.A. ... Zoologie

PERROT O.P.A. ..... Chimie Générale

QUANTIN O.P.A. ..... Botanique

THEOBLAD L.H. - O.P.A. ..... Géologie

THIRY ch. P.A. ..... Mécanique

TRONCHET O.P.A. ..... Botanique

Professeurs sans chaires :

MM. CHALEAT ..... Chronométrie

UEBERSFELD ..... Physique

Maîtres de Conférences :

MM. BAILLAUD ..... Botanique

BERNARD ..... Chimie Physique

PHAM MAU QUAM ..... Mathématiques

POTIER ..... Physique

RIGAL ..... Mathématiques

RIPPLINGER ..... Zoologie

ROZIS ..... Physique

THIEBAUT ..... Géologie Minéralogie

Professeur Associé :

M. REMOND ..... Chronométrie

Secrétaire Principal ..... M. LAMBERT

A mon Maître

Monsieur A. HEROLD

Professeur à la Faculté
des Sciences de Nancy

en respectueux hommage

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A ma femme

A ma mère

A ma femme

A ma mère

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU NITRURE DE BORE

INTRODUCTION

Le nitrure de bore fut préparé pour la première fois par BALMAIN (1) en 1842 par action du cyanure de potassium sur l'anhydride borique. Wöhler et Ste Claire Deville (2) l'obtinrent en 1858, certainement impur, en faisant agir le protoxyde d'azote et l'ammoniac sur le bore brut porté au rouge Depuis, de nombreux modes de préparation ont été signalés.

Les propriétés physiques du nitrure de bore sont assez voisines de celles du graphite dont il est isostère. En particulier, les travaux récents de GOLDSMITH (3), HASSEL (4 BRAGER (5) et PEASE (6) ont montré que le nitrure cristallisé possède une structure lamellaire très proche de celle du graphite.

Il nous a donc paru intéressant de vérifier si le nitrure était capable de donner des produits d'insertion lamellaires comparables à ceux du graphite qui ont fait l'objet de nombreux travaux dans les dernières années.

Ces études exigeaient un nitrure pur et bien cristallisé. Les produits commerciaux, d'un prix d'ailleurs très élevé ne répondant pas toujour à ces conditions (+), nous avons été amenés à préparer nous-mêmes nos échantillons.

(+) Analyse de quelques échantillons commerciaux :

BN	Touzart-Matignon (imp. USA)	200 Fr/g	pureté 79 %
BN	Fluka (importé de Suisse)	1000 Fr/g	pureté 99 %

La première partie de ce travail est ainsi consacrée à l'étude de la préparation, de l'analyse et de la purification du nitrure de bore, ainsi qu'à l'étude de certaines propriétés physiques, en particulier la structure cristalline et la densité.

La seconde partie décrit les essais effectués en vue de mettre en évidence des composés d'insertion du nitrure de bore.

PREMIERE PARTIE

Préparation du nitrure de bore

Chapitre I

Synthèse Directe

1) Action de l'azote sur le bore

La synthèse directe du nitrure de bore fut effectuée pour la première fois en 1895 par MOISSAN (7), qui faisait agir l'azote sur le bore brut à 1230°.

Selon STAEHLER et ELBERT (8), avec le bore pur, il faut atteindre une température de 1600° sous une pression de 60 kg/cm2 d'azote pour obtenir une réaction pratiquement totale. LORENZ et WOOLCOCK (9) indiquent une température de réaction de 1500 °.

N'ayant pas les moyens pour chauffer des quantités appréciables de bore à température élevée, nous avons pensé pouvoir réaliser cette synthèse en partant du mélange hydrogène, azote et chlorure de bore, ou plus simplement du chlorure de bore et d'ammoniac craqué. On sait en effet que le bore pur est lui-même préparé en réduisant par l'hydrogène les halogénures de bore dans l'étincelle ou l'arc électrique jaillissant entre deux électrodes de tungstène.

Nous avons mis en oeuvre trois méthodes.

a) Méthode à l'arc électrique

L'appareillage utilisé est schématisé dans la figure I.

L'ammoniac, craqué par passage sur des copeaux de fer et de cuivre dans un tube de fer à 1000°, traverse une ampoule contenant du chlorure de bore liquide dont il entraîne les vapeurs. Le mélange de gaz passe dans un arc électrique jaillissant entre deux baguettes de tungstène de 2 mm de diamètre contenues dans un ballon à plusieurs tubulures.

L'arc alimenté en courant continu, sous 140 volts et 3 ampères, est stabilisé par une self placée dans le circuit.

On observe dans ces conditions la formation de bore pur finement divisé, mais non de nitrure de bore.

b) Méthode au chalumeau chlore - hydrogène

Nous avons fait passer le même mélange dans un chalumeau chlore-hydrogène, réalisé dans un ballon en verre. Le chalumeau est amorcé par une étincelle électrique jaillissant entre deux électrodes de platine.

Dans ces conditions, on n'observe pas de formation de nitrure de bore. Le chlorure de bore passe dans la flamme sans réagir et peut être recueilli à la sortie. Il faut admettre que la température de la flamme est trop basse pour que la synthèse ait lieu.

c) Méthode du fil de tungstène

En dernier lieu, nous avons fait passer le mélange chlorure de bore-hydrogène-azote sur un fil de tungstène chauffé à 1600° suivant la méthode de VAN ARKEL et BOER : le fil de tungstène est attaqué dans ces conditions et se recouvre de borure de tungstène en beaux cristaux, en même temps qu'il se dépose des chlorures de tungstène sur les parois du ballon.

Ici encore, on n'observe pas la formation de nitrure de bore.

2) Action de l'ammoniac sur le bore

Selon WOEHLER (2), l'ammoniac réagit avec incandescence sur le bore porté au rouge pour donner du nitrure. Cette expérience méritait d'être répétée.

a) Un premier essai a été fait dans les conditions de WOEHLER en engageant du bore brut.

Le bore brut est préparé selon la méthode MOISSAN par réduction de l'anhydride borique par la poudre de

magnésium. Le bore ainsi obtenu, après les lavages habituels, a été dosé et titrait 60 %.

Ce bore est introduit dans un tube de silice, chauffé électriquement à 900° et traité durant trois heures par un courant d'ammoniac. La teneur en azote déterminée après réaction est de 40 %.

Cette teneur correspond pratiquement à la nitruration de tout le bore présent dans le bore brut.

b) Nous avons répété cet essai sur le bore pur. Un mélange de chlorure de bore et d'hydrogène est envoyé à travers un tube de silice contenu dans un four électrique maintenu à 1100°. Le chlorure de bore est réduit dans ces conditions et il se dépose du bore sur les parois du tube. On purge alors le tube de silice et on envoie un courant d'ammoniac à 900° puis à 1200°. Après plusieurs heures de ce traitement, le bore est inaltéré.

La réaction ne se produit qu'à température nettement plus élevée.

Des essais systématiques à température croissante ont été effectués sur des échantillons de bore pur comprimé en pastilles.

Le système de chauffage utilisé est constitué par un fil de tungstène (diamètre = 0,25 mm) enroulé en un boudin de 5 mm de diamètre et 15 mm de longeur contenu dans un ballon où circule un courant d'ammoniac. La pastille de bore déposée dans le boudin, peut être chauffée entre 1000 et 2000° en faisant varier l'intensité du courant de 5 à 11 Ampères (figure II).

Dans ces conditions, la réaction est totale à 1600° comme le montre le dosage d'azote. Elle s'accompagne d'un blanchiment et d'un gonflement important de la pastille.

En conclusion de ces essais, on peut constater une remarquable différence de comportement du bore vis-à-vis de l'ammoniac suivant qu'il est pur ou non. Cela est vrai aussi vis-à-vis de l'azote. Il faut admettre que la réaction est catalysée par les éléments étrangers contenus dans le bore brut, tels l'anhydride borique et les borures de magnésium.

La synthèse directe ne permettant pas d'obtenir commodément de grandes quantités de nitrure, nous nous sommes adressés à d'autres méthodes.

Fig. I

Essai de synthèse du BN à l'arc électrique

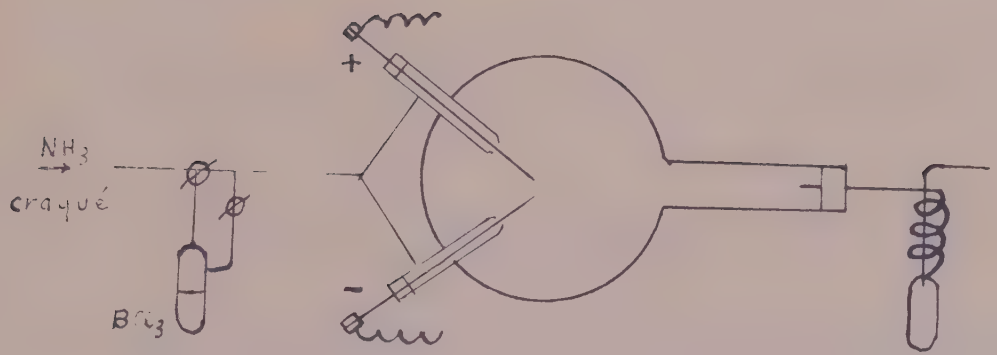
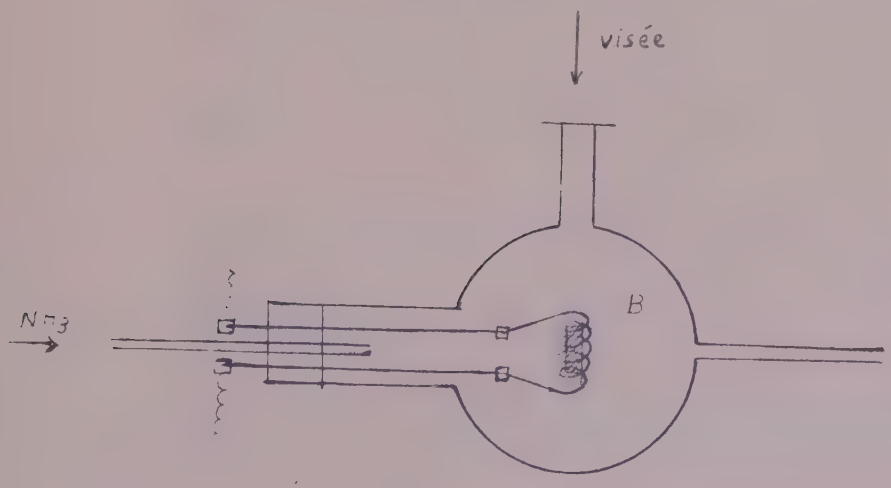


Fig II

Synthese du BN à 1000°



Chapitre II

Action du cyanure de potassium sur les composés oxygénés du bore

Selon une étude de STAEHLER et ELBERT (8), le nitrure de bore peut être préparé par réduction de l'anhydride borique par le carbone en présence d'azote suivant la réaction

$$B_2O_3 + C + N_2 \qquad 2\ BN + 3\ CO - 163{,}3\ kcal$$

Mais on n'obtient de la sorte que des produits assez impurs (pureté maximum 85 % sous 70 kg/cm2).

Une préparation qui se rapproche de la précédente, mais qui est beaucoup plus commode à mettre en oeuvre consiste à faire agir le cyanure de potassium sur l'anhydride borique broyé au mortier, réaction qui se rapproche de la précédente.

Cette réaction a permis à BALMAIN (1) d'isoler le nitrure de bore. Elle a été reprise par WOEHLER (12), puis par TIEDE et BUESCHER (13). Ces auteurs donnent peu d'indications sur le mode opératoire et ne font aucune allusion au rendement et à la pureté du produit obtenu.

1) Technique de la réaction

Nous avons effectué la préparation suivant les données de WOEHLER par fusion d'un mélange de 1 partie de B_2O_3 et 3 parties de KCN en poids au four à gaz. Le produit de la réaction est lavé abondamment à l'acide chlorhydrique puis à l'eau. On recueille dans ces conditions du nitrure avec un rendement de 25 à 35 %. Sa pureté est de 95 % dans les meilleurs cas.

La réaction débute dès que le point de fusion du cyanure est atteinte (570°). A cette température, le produit réactionnel est noir, souillé par du carbone provenant de la décomposition de l'oxyde de carbone formé dans la réaction. Au-dessus de 900°, il est blanc.

Le rendement et la pureté du produit obtenu sont variables suivant la température de fusion. Une série d'essais

effectués au four électrique, ont donné les valeurs suivantes :

t° de fusion	900°	1000°	1150°
rendement en %	15-25	15-25	25-35
pureté (en % de BN)	40-70	80-90	95

La température de réaction la plus favorable sst de 1100° environ. Dans ces conditions, on obtient une masse blanche poreuse, facile à extraire du creuset. A plus haute température, le rendement baisse. Des essais effectués à 1500° n'ont pas donné de résultat. On recueille alors une masse vitreuse entièrement fondue, difficile à extraire du creuset et ne laissant pas de nitrure après dissolution dans l'eau.

Le milieu réactionnel étant très alcalin, cette réaction pose particulièrement le problème des matériaux du creuset. L'utilisation de creusets en terre réfractaire, même brasqués au noir de carbone suivant la technique de WOEHLER est à exclure. La terre réfractaire est attaquée dans ces conditions avec formation de ferrocyanures insolubles dont l'élimination demande des lavages alcalins supplémentaires.

Après différents essais, nous avons effectué la réaction en creuset d'alumine. On constate cependant une légère attaque du creuset après un certain nombre de fusions. L'obtention de produits très purs peut être réalisée dans le graphite qui permet de nombreuses préparations quand il est bien protégé contre l'oxydation.

Nous avons cherché à savoir quelle est l'influence de l'atmosphère sur le rendement de la réaction. Quelques fusions ont été opérées à 1000° en atmosphère d'azote, puis de gaz carbonique, le rendement dans ces conditions était le même qu'à l'air libre. L'action de l'air est donc négligeable.

Les résultats négatifs obtenus à 1500° doivent plutôt être attribués à une oxydation du nitrure formé par les composés oxygénés du bore présents dans la masse réactionnelle. Nous avons fait la même constatation lors de la cristallisation du nitrure par fusion avec l'anhydride borique.

Remarques :

1) Certains échantillons présentent une légère coloration grise due à la présence de petites quantités de carbone. Ces produits peuvent être blanchis par chauffage rapide au rouge dans la flamme d'un bec de gaz, moyennant une diminution de la pureté de 1 % environ.

2) On peut remplacer dans cette préparation l'anhydride borique par le borax anhydre et par l'acide ortho ou métaborique. On obtient dans ces cas du nitrure avec un rendement de 10 et 25 % respectivement.

2) Etude de la réaction

Aucun mécanisme n'ayant été proposé, nous avons cherché à savoir si la réaction se faisait suivant le schéma de M. HACKSPILL (14) qui donne pour certains oxydes :

$$MO + NaCN \rightleftarrows M + CO + Na + 1/2\ N_2$$

avec formation du nitrure.

Nous avons opéré sous vide en étudiant les produits formés. Lorsqu'on chauffe le mélange réactionnel (1mole de B203 + 3 moles de KCN) à 900° sous vide et qu'on analyse les gaz dégagés, on peut mettre en évidence de l'oxyde de carbone, du gaz carbonique et une importante quantité d'azote à raison de 1,5 moles de N2 pour une mole de B203 environ. La composition gazeuse est analogue à celle obtenue par réduction des oxydes métalliques.

La phase solide diffère cependant notablement. On trouve à côté du nitrure de bore, formé avec un rendement de 50 % :

a) du carbone divisé provenant de la décomposition d'une partie de l'oxyde de carbone selon l'équation

$$2\ CO \rightleftarrows CO_2 + C$$

b) de l'oxyde de potassium ; la réduction effectuée sous un vide de 1/100 mm Hg ne donne en effet aucun dépôt de potassium métallique sur les parties froides du tube.

c) des composés oxygénés inférieurs du bore sous forme de leur sel de potassium vraisemblablement.

Ces dérivés ont pu être mis en évidence grâce à leur pouvoir réducteur signalé par RAY (16), WIBERG et RUSCHMANN (17).

La solution aqueuse du résidu de la réaction, après ébullition en milieu acide sulfurique pour éliminer le cyanure en excès, décolore le permanganate de potassium. Elle ne réduit pas la solution aqueuse iode - iodure de potassium. La solution contient donc des dérivés du sous-oxyde de bore B_2O_2.

Cette étude montre que l'action de l'anhydride borique sur le cyanure de potassium se fait suivant un mécanisme différent de celui des oxydes PbO, SnO_2, CuO, NiO, Fe_2O_3, BaO et SrO, étudiés par M. HACKSPILL.

Le comportement de B_2O_3 se rapproche plutôt de celui des oxydes MoO_3 et WO_3 étudiés par RIESALKI (15). Cet auteur ne donne cependant pas de schéma réactionnel.

Chapitre III

Action de l'ammoniac et du chlorure d'ammonium sur les composés oxygénés du bore

1) Action de l'ammoniac sur l'anhydride borique

Selon son état physique, le nitrure de bore est plus ou moins facilement hydrolysé par la vapeur d'eau suivant l'équation :

$$2\ BN + 3\ H_2O \rightleftarrows B_2O_3 + NH_3 + 86{,}6\ kcal$$

Inversement, il est possible de former le nitrure par action de l'ammoniac sec sur l'anhydride borique.

Les travaux décrits dans la littérature (10) font état de température élevées, généralement supérieures à 1000°. Nous avons recherché à partir de quelle température débute la réaction.

A cet effet, nous avons fait agir l'ammoniac gazeux sur 1,547 g d'acide borique contenu dans une nacelle en porcelaine placée dans un tube de verre en élevant progressivement la température jusqu'à 500° en 56 heures et en observant le dégagement d'eau. Après arrêt de ce dégagement, la masse réactionnelle est lavée abondamment à l'acide chlorhydrique dilué puis à l'eau. Le résidu pèse 0,066 g et contient 0,036 g de BN. Il s'est formé du nitrure de bore avec un rendement de 5 % par rapport au bore engagé.

On obtient des résultats un peu meilleurs en faisant agir l'ammoniac dans les mêmes conditions sur l'anhydride borique deshydraté sous vide.

On commence par chauffer 2,405 g d'acide borique vers 200° sous un vide de 1/100 mm de mercure en présence d'anhydride phosphorique. On obtient dans ces conditions de l'anhydride borique très divisé et particulièrement réactif. On fait ensuite arriver dans le même appareil un courant d'ammoniac et on opère comme précédemment en élevant graduellement la température.

On arrive ainsi à déterminer la température de début de réaction, qui est voisine de 400°. Celle-ci se manifeste par un abondant dégagement d'eau.

On recueille après lavage une masse de 0,1314 g contenant 0,114 g de BN. Le nitrure de bore s'est formé avec un rendement de 10 %.

Il semble que l'on ne puisse guère faire mieux la réaction s'effectuant en phase hétérogène, est conditionnée par le rapport

$$\gamma = \frac{d_1}{d_2}$$ de la masse spécifique du corps

qui se forme et de celui qui disparaît. Il est vraisemblable que le nitrure de bore formé à cette température est amorphe. Sa densité, déterminée plus loin est alors $d_1 = 1,80$. Il vient alors

$$\gamma = \frac{1,80}{1,81} \neq 1$$

ce qui explique que la réaction ne progresse que difficilement. Il est cependant remarquable qu'elle puisse se faire à si basse température.

On peut obtenir des rendements supérieurs et même une transformation totale de l'anhydride borique en nitrure de bore à plus haute température, selon les travaux de PODSZUS (10) et MOESER EIDMANN (11). L'anhydride borique doit alors être très finement divisé et dilué dans des matériaux inertes (carbone, $Ca_3(PO_4)_2$, BN) et il est nécessaire de réaliser un brassage de la masse réactionnelle pendant la réaction et de multiplier le nombre de passages dans le four laboratoire.

Nous ne nous sommes pas intéressés à ces préparations qui nécessitent un appareillage très spécial et qui risquent d'introduire des impuretés provenant du diluant (formation de phosphate de bore etc...)

2) Action du chlorure d'ammonium sur les borates.

Cette réaction, dûe à WOEHLER (18) a aussi été étudiée par MOESER EIDMANN (19), TIEDE et TOMASCHEK (20).

Elle consiste selon ces auteurs à chauffer au rouge un mélange de 1 partie de borax et deux parties de chlorure d'ammonium. Le nitrure est ensuite séparé par lavage.

Cette technique est simple en principe, mais la littérature ne donne aucune indication sur le rendement et sur la pureté du produit obtenu.

a) Essais au Four Mecker

Nous avons effectué la préparation en chauffant la masse réactionnelle dans un creuset de 400 Cm3 en terre réfractaire. Le creuset est légèrement attaqué comme le montre la présence de fer dans les solutions de lavage. Pour l'obtention d'échantillons plus purs, nous avons opéré en creuset d'alumine.

La masse réactionnelle, composée de 100 g de borax hydraté pour 200 g de chlorure d'ammonium suivant les indications de WOEHLER, est mélangée par broyage au mortier.

La réaction est effectuée au four à gaz Mecker non soufflé. On chauffe à 1000° en une demi-heure et on laisse un quart d'heure à cette température. Un chauffage trop long ou à température trop élevée laisse une masse compacte entièrement fondue dans laquelle on ne trouve pas de nitrure de bore probablement par suite d'une oxydation comme c'est le cas dans l'action du cyanure de potassium sur l'anhydride borique.

Dans ces conditions, le produit de la réaction se présente sous forme d'une masse poreuse,non fondue, facile à extraire du creuset. On sépare le nitrure de bore en lavant abondamment par décantation à l'eau acidulée puis à l'eau.

La pureté du nitrure de bore ainsi obtenu est de 95 % dans les meilleurs cas. Cette valeur ne peut être dépassée, même par des lavages répétés.

Le rendement de la réaction (exprimé par le rapport en % du poids de bore transformé en BN au poids de bore introduit) est très irrégulier. Il varie de 10 à 30 sans raison apparente. L'utilisation d'un excès de chlorure d'ammonium permet même d'atteindre 50 % comme nous verrons par la suite.

Devant l'irrégularité des résultats, nous avons été amenés à utiliser un four électrique et à faire varier un certain nombre de facteurs, afin de définir les meilleures conditions de réaction.

b) Etude systématique

L'appareil utilisé pour cette étude est réprésenté sur la figure IV.

Le four électrique est chauffé par une résistance de fil de Nickel-Chrome permettant d'atteindre une température de 1200°.

Le creuset est en platine et repose sur un support en silice qui peut être abaissé au moment de l'introduction dans le four chaud.

Dans la masse réactionnelle du creuset plonge une gaine de silice contenant un couple platine -platine rhodium. On peut ainsi tracer la courbe de température en fonction du temps.

Cette courbe présente régulièrement un palier aux environs de 350°, dû à la volatilisation du chlorure d'ammonium (figure III). La pente de la courbe détermine la vitesse de chauffe de la masse réactionnelle.

Toutes choses étant égales par ailleurs, nous avons fait varier un certain nombre de conditions.

- Influence de la température

Le four étant préchauffé à la température voulue, le creuset de platine est introduit et laissé jusqu'à fin de dégagement des vapeurs de NH_4Cl. Ces essais ont donné les résultats suivants :

t° du four	400	500	600	700	800	850	900	950	1000	110
rendement %	-	-	traces	2	7,3	9,6	10	9,6	13,2	9,
pureté en %	-	-	-	42	68	64,5	68	76,5	78,5	64

Contrairement à ce qu'on a observé dans l'action du cyamure de potassium sur l'anhydride borique, la température finale du four n'influe pas sur la réaction. Il est à remarquer qu'aux plus basses températures, c'est la vitesse de chauffe trop faible qui ne permet pas à la réaction d'avoir lieu.

- Influence de la vitesse de chauffe

En faisant varier le préchauffage et l'intensité admise dans le four, on peut réaliser des fusions à vitesse de chauffe croissante. Les résultats sont réunis dans le tableau ci-dessous.

Fig. III

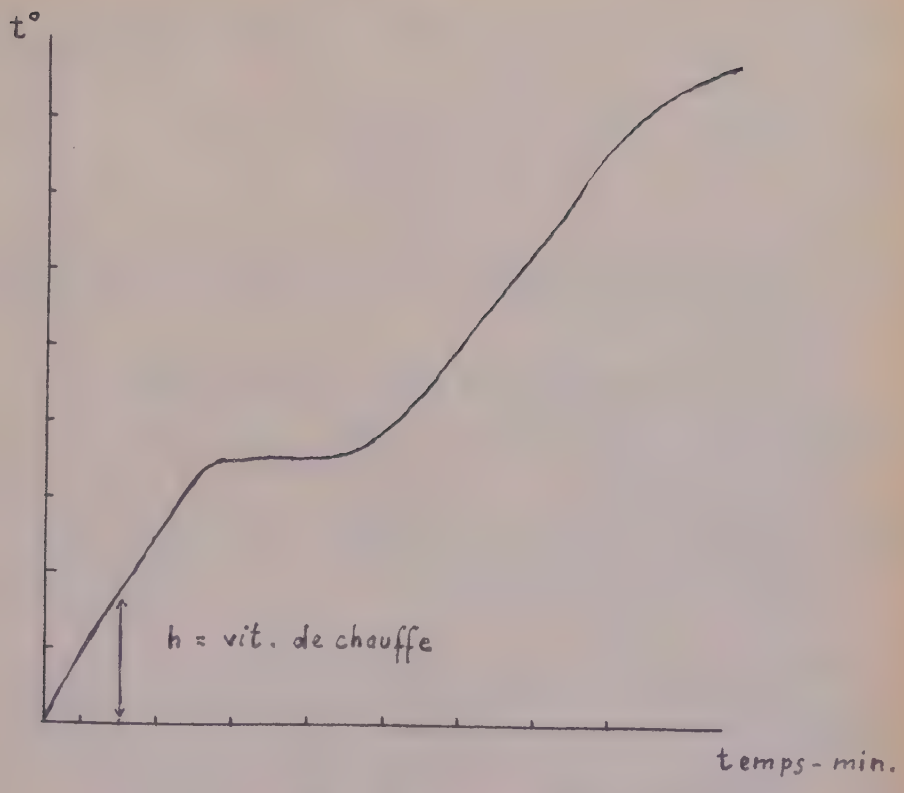
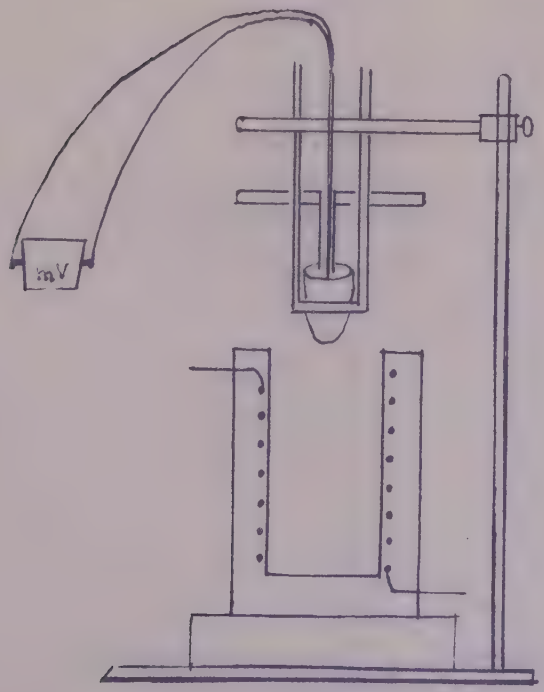


Fig IV

Fusion du borax et du chlorure d'ammonium



Vitesse de chauffage en degrés/min.	6-12	20	50-100	100-150	150-200
rendement %	2	17-19 23-24 32	10,4-10,4 10 -10 11 -24	13-24 28	12-14 26-27 29-31

La disparité des résultats montre que le rendement de la réaction est indépendant de la vitesse de chauffe une fois dépassée la vitesse limite inférieure de 10°/minute.

c) Influence de la granulométrie

Le borax engagé dans ces réactions a été préparé par fusion, broyage et tamisage.

Les chiffres indiquent les numéros des tamis entre lesquels sont retenus les grains. Le numéro de la toile est égal au nombre de perces par pouce de 27,7 mm.

Dans ces conditions, le rendement de la réaction augmente avec la finesse des grains, jusqu'à atteindre la limite habituelle comme ceci ressort des chiffres ci-dessous :

N° tamis	30-35	35-40	40-50	50-80	80-100
Rendement %	3	2	5,3	3,6	7,5-10

Finalement, nous avons remplacé le mélange réactionnel préparé par broyage des réactifs au mortier, par le mélange obtenu en évaporant à sec une solution contenant les deux réactifs dans les proportions données. On réalise ainsi un mélange intime. Le rendement n'est pas augmenté dans ces conditions ; il varie de 10 à 30 %.

Les différents facteurs étudiés jusqu'à présent ne semblent pas influer beaucoup sur la réaction. Il n'en est plus de même pour les suivants.

d) Influence du taux d'hydratation

Les échantillons de borax à taux d'hydratation variable ont été obtenus par séchage à l'étuve de borax à 10 H_2O pendant un temps déterminé. On obtient dans ces conditions :

$H_2O/Na_2B_4O_7$:	0	2	4,5	6	7,5	10
rendement % :	26-28-29	13-24-27	15	41	42	10-30

Le taux d'hydratation optimum déduit de ce tableau semble se situer entre 6 et 7,5 molécules d'eau.

e) Influence des proportions de réactifs

Les proportions de WOEHLER (une partie de borax pour deux parties de NH_4Cl/B_2O_3 de 7,1. Nous avons effectué une série de mesures à proportion de NH_4Cl croissante. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

$\frac{NH_4Cl}{B_2O_3}$	: 7	14	22	28
rendement %	: 10-30	39-43-48	35-18	22-28

On constate nettement dans cette série un maximum de rendement qu'on obtient en engageant les quantités de NH_4Cl doubles de celles préconisées par WOEHLER.

La nécessité d'employer un excès de réactif se justifie aisément par la volatilité de NH_4Cl et la nécessité d'entraîner la vapeur d'eau libérée dans la réaction qui est capable d'hydroliser le BN formé.

Les divers essais ainsi décrits ont un intérêt pratique. Mais de plus ils permettent d'approfondir le mécanisme de la réaction.

A) Une première remarque s'impose : dans les meilleurs cas, le rendement approche de 50 %, mais sans dépasser cette valeur. Il est intéressant de noter que des essais semblables effectués par MOESER et EIDMANN (19) ont conduit ces auteurs à la même limite.

On peut rendre compte de ce fait en admettant que le chlorure d'ammonium ne réagit que dans la mesure où le chlore peut se combiner au sodium du borax, ce qui conduit au schéma réactionnel :

(1) $Na_2B_4O_7 + 2\ NH_4Cl \longrightarrow 2\ BN + 2\ NaCl + B_2O_3 + {}^4H_2O$

Si ce schéma est exact, on doit trouver dans la masse réactionnelle, après volatilisation de NH_4Cl, un rapport :

$$\frac{\text{atomes de Cl}}{\text{atomes de N}} = 1$$

Nous avons obtenu les valeurs suivantes :

borax hydraté	N°	1	2	3	4	5	6	7
	Cl/BN	2,65	3,4	2,8	3,45	3,52	2,91	3,3
borax anhydre		0,88	0,87	0,87	0,76	0,72	0,78	0,83

Dans le cas du borax hydraté, cet effet est masqué par le fait que l'eau rend le milieu alcalin et que le borax chasse l'ammoniac, base plus faible, de son sel. Le borax anhydre cependant, donne un rapport Cl/BN = 0,85 en moyenne voisin de l'unité. On peut admettre soit que 85 % du BN est formé par la réaction (1) et 15 % par la réaction (2)

$$B_2O_3 + 2\,NH_3 \rightleftharpoons 2\,BN + 3\,H_2O \quad (2)$$

l'ammoniac provenant de la dissociation de NH4Cl, soit alors d'un entraînement d'une partie de NaCl par les vapeurs qui se dégagent.

On devrait pouvoir augmenter le rendement en substituant au borax un borate plus alcalin. Le méta borate devrait conduire à un rendement supérieur à 50 % selon le schéma :

$$NaBO_2 + NH_4Cl \rightarrow NaCl + BN + H_2O$$

Effectivement par ce moyen, nous avons pu atteindre 60-70 %.

B) Une seconde observation est l'irrégularité des résultats malgré des conditions expérimentales identiques en apparence. Cette irrégularité ne doit pas étonner si on pense qu'il s'agit d'une réaction brève, irréversible et mettant en jeu des réactifs dont l'un au moins, le borax est solide. Il est même vraisemblable que la réaction s'effectue entièrement entre solides. En effet, des essais ont montré qu'avec une vitesse de chauffe suffisante, la réaction a lieu au-dessous de 500°. Or, en faisant passer à cette température du chlorure d'ammonium en vapeur sur du borax divisé supporté par une plaque de verre fritté, nous n'avons pas obtenu de nitrure de bore. Mais d'autre part, la réaction n'a lieu qu'au-dessus du point de sublimation du chlorure d'ammonium (350°).

Il faut donc admettre que ce dernier s'absorbe fortement sur le borax, ce qui permet d'atteindre la température de réaction sans qu'il se volatilise. La réaction serait du type ionique ; ce qui expliquerait l'inactivité du chlorure d'ammonium gazeux.

Il est clair que, dans cette hypothèse, l'adsorption de NH_4Cl sur le borax dépende de l'état de surface de celui-ci, qui est certainement fonction des conditions de départ de son eau d'hydratation. Ainsi s'expliqueraient à la fois l'influence du degré d'hydratation sur le rendement et l'irrégularité de ce dernier.

En conclusion, cette étude nous a permis d'augmenter le rendement de la réaction du chlorure d'ammonium sur le borax à près de 50 %.

L'utilisation du métaborate a permis de dépasser cette valeur et d'atteindre 70 %.

La pureté du nitrure de bore ainsi obtenu est de 95 % dans les cas les plus favorables.

Chapitre III

Action de NH_3 et NH_4Cl sur les composés halogénés du Bore

Les réactions de préparation décrites jusqu'à présent conduisent au plus à des produits à 95 % avec un rendement plutôt faible. Elles ont cependant l'avantage d'être assez faciles à mettre en oeuvre et rapides.

Nous avons utilisé d'autres méthodes, plus délicates à conduire, mais permettant d'atteindre des puretés de près de 100 %, dont l'une avec un rendement pratiquement théorique. C'est l'action de NH_3 et NH_4Cl sur le chlorure de bore.

I Action de NH_3 sur BCl_3

a) Préparation du chlorure de bore

Le chlorure de bore est préparé par action du chlore à 500° sur le bore brut.

Cette préparation nous a permis de mettre en valeur une réaction de formation du bore peu utilisée, consistant à réduire le borax anhydre par de la poudre de magnésium. Le remplacement de B_2O_3 par le borax dans la réaction de MOISSAN présente plusieurs avantages : alors que l'obtention et le broyage de B_2O_3, corps extrêmement dur, est laborieux, le borax peut être obtenu facilement anhydre par chauffage à l'étuve à 100° puis à 400°, selon une étude de MM. HACKSPILL et KIEFFER (21). La réaction est beaucoup moins vive avec le borax qu'avec l'anhydride borique.

Nous avons opéré de la manière suivante: On mélange trois parties de borax anhydre en poids pour deux parties de magnésium (1 mole/5 moles) par broyage au mortier. Le mélange est placé dans un creuset en fer de façon à remplir la moitié. Cette précaution est importante : l'air présent enflamme

le magnésium de la surface du mélange et amorce la réaction. Le creuset de fer, recouvert d'un couvercle de graphite pour empêcher l'arrivée d'oxigène et la combustion du bore après la réaction, est placé dans un four chauffé à 600 °. La réaction s'amoree au bout d'un quart d'heure. Le creuset est sorti après une demi-heure.

Le bore ainsi obtenu est purifié de la manière habituelle par lavages répétés à l'acide chlorhydrique puis à la soude.

Le rendement et la pureté du bore obtenu sont du même ordre que dans le cas de la préparation à partir de l'anhydride borique. Ce bore a cependant l'avantage d'avoir une grande réactivité due à sa division. Le temps de réaction avec le chlore est réduit de moitié comme le montrent les chiffres ci-dessous.

	Bore de B_2O_3	Bore du borax
Rendement en B brut	74 %	70 %
Pureté	65 %	68 %
Temps pour chlorer 5g de bore	3-4 heures	1½-2 heures

Ce bore brut est engagé dans la préparation du chlorure de bore.

L'appareillage utilisé à cet effet est constitué par un tube de pyrex contenant le bore brut et chauffé à 500° par un four électrique. Le chlore est desséché par passage sur des colonnes de paille de fer puis d'anahydride phosphorique.Le chlorure de bore est condensé à la sortie dans un vase avec serpentin refroidi par le mélange neige carbonique - acétone.

Le chlorure de bore ainsi obtenu a une couleur jaune, il contient comme principales impuretés du chlore dissous et des composés oxygénés du chlorure de bore. Le bore brut contient en effet un certain pourcentage d'anhydride borique, il se forme alors le trichlorboroxol (BOCl)3 soluble dans BCl3 et volatil. Ce corps a été mis en évidence par GOUBEAU et KELLER (22). La moindre trace d'eau hydrolyse aussi BCl3 avec formation de (BOCl)3 + HCl.

b) Purification

La purification du chlorure de bore a particulièrement rentenu notre attention. Les premières préparations de nitrure de bore à partir de ce produit nous ont toujours conduit à des produits impurs. Ceci était d'ailleurs facile à prévoir. Une teneur en impureté de 1 % dans le chlorure de bore entraîne une teneur en impureté de 5 % dans le nitrure, la masse moléculaire passant de 117,3 à 24,8.

Bien que le chlore dissous ne soit pas gênant pour cette préparation, nous avons été amenés à l'éliminer. La rectification du chlorure de bore est en effet fortement entravée par le chlore qui, lors de son élimination, en entraîne de grandes quantités.

Nous avons effectué la purification par passage du chlorure de bore sur des copeaux de cuivre chauffés à 300°. On obtient dans ces conditions un liquide parfaitement blanc et limpide.

On fait ensuite une rectification dans une colonne à reflux variable destinée surtout à éliminer les composés oxyhalogénés.

Le chlorure de bore ne réagissant non seulement avec la moindre trace d'eau, mais également avec les graisses et le caoutchouc, nous avons été amenés à concevoir une colonne à rectifier sans rodage, ne comportant que des joints de mercure.

L'appareil utilisé est schématisé dans la figure V. La colonne comporte un garnissage d'anneaux de Fensk en acier inoxydable ; elle est refroidie par une jaquette d'eau à 12°. On maintient le reflux grâce au réfrigérant à boules refroidi par une saumure à - 15° provenant du mélange glace - sel. Il peut être réglé à volonté à l'aide du rodage interne dont est muni le tube de prélèvement.

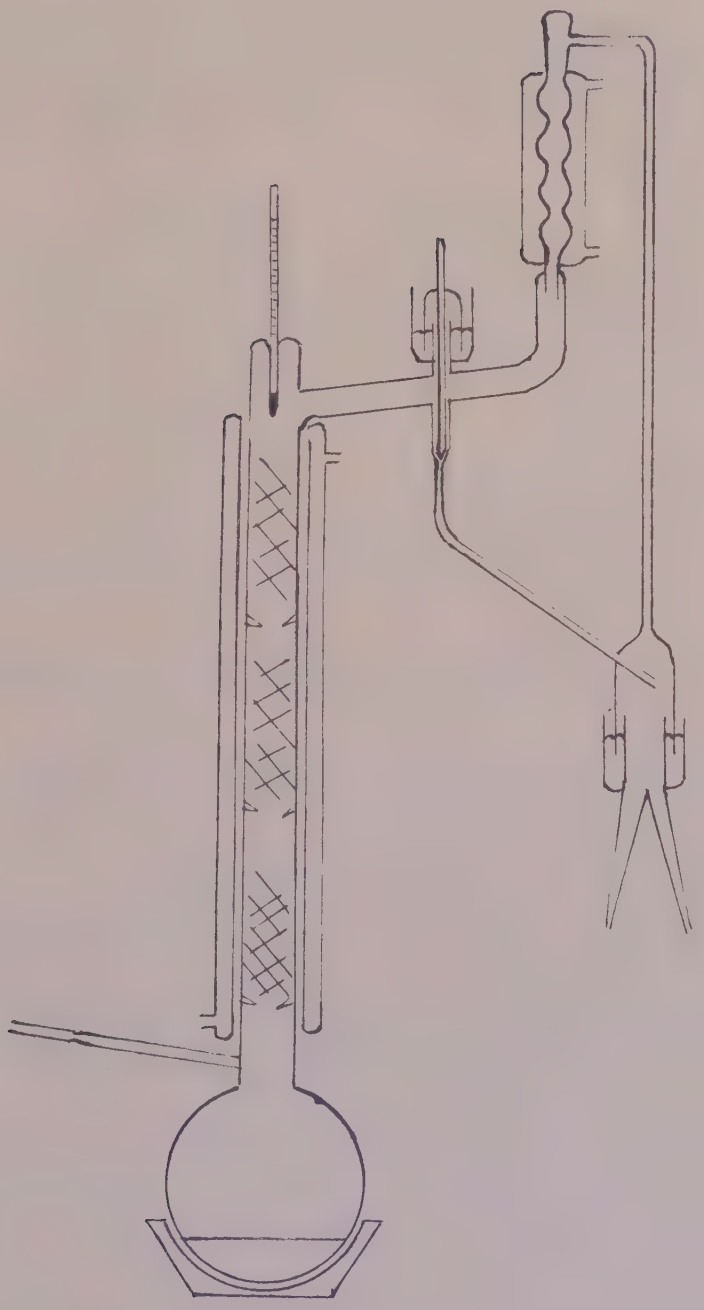
Le chlorure de bore distille à 12°7 dans ces conditions.

Nous avons effectué l'analyse du chlorure de bore ainsi obtenu. Nous avons suivi pour cela la technique de STOCK et KUSS (23).

On distille le chlorure de bore dans une petite ampoule à deux pointes dont l'une est effilée et comporte un trait de lime. L'ampoule est pesée puis introduite dans un ballon jaugé, fermé avec un rodage. On casse l'ampoule par une agitation énergique du ballon de manière à hydrolyser le chlorure de bore.

Fig V

Distillation du chlorure de bore



Les débris de l'ampoule sont pesés après les dosages.

Le gaz carbonique étant gênant, l'analyse est faite en titrant une prise avec la baryte N/10. On titre d'abord l'acide chlorhydrique jusqu'à décoloration du rouge de méthyle puis l'acide borique en présence de phénolphtaléine et de manitol. Nous avons obtenu les valeurs suivantes sur 0,730 g de BCl3 engagé :

Cl théorique	0,6625 g	Cl trouvé	0,664 g
B théorique	0,0675 g	B trouvé	0,068 g

c) Action de l'ammoniac sur le chlorure de bore

L'action de l'ammoniac sur le chlorure de bore a été étudiée par JOANNIS (25) en 1902. Cet auteur donne comme mécanisme de réaction :

de - 23° à 0° : $BCl_3 + 15\ NH_3 \rightarrow B(NH_2)_3 + 3\ (NH_4Cl, 3NH_3)$

de 0° à 440° : $B(NH_2)_3 \rightarrow 0{,}5\ B_2(NH)_3 + 1{,}5\ NH_3$

à plus de 440° : $0{,}5\ B_2(NH)_3 \rightarrow BN + 0{,}5\ NH_3$

Il apparaît dans cette réaction successivement l'amidure de bore B(NH2)3 et l'imidure de bore B2(NH)3.

L'imidure de bore a encore été préparé par STOCK et BLIX (24) en 1901 par décomposition du produit d'addition du sulfure de bore avec l'ammoniac : B2S3, 6 NH3.

JOANNIS indique que l'amidure de bore se décompose entre 0° et 440°. D'après les travaux de STOCK et BLIX, l'amidure cependant, ne peut plus exister à cette température, l'imidure de bore préparé se décomposant dès 125 à 130° en nitrure de bore et ammoniac. D'autre part, certains auteurs indiquent que les composés aminés du bore sont sublimables, tels MARTIUS (26), MEYER et ZAPPNER (27).

Ces indications contradictoires nous ont amenés à étudier d'une façon détaillée l'action de l'ammoniac sur BCl3 à basse température afin de pouvoir préciser les domaines d'existence de l'amidure, de l'imidure et du nitrure de bore.

La réaction étant exothermique, nous avons fait arriver l'ammoniac d'une façon ménagée sur une quantité connue de chlorure de bore refroidie dans le mélange neige carbonique acétone (-70°), puis nous avons mesuré le dégagement d'ammoniac à la pression atmosphérique en fonction de la température.

Appareillage : (fig. VI)

L'appareillage est constitué par une ampoule à réaction comportant un tube d'arrivée et de départ qui permettent de faire circuler un courant lent d'ammoniac. Un tube à dégagement latéral avec un robinet se termine dans une cuve à mercure. Le raccordement de l'ampoule de chlorure de bore est fait comme le montre la figure à l'aide de tube de polychlorure de vinyle, l'étanchéité est assurée grâce à de la picéine. La tubulure de l'ampoule de chlorure de bore est effilée en pointe et comporte un trait de lime. Ce dispositif permet d'ouvrir l'ampoule sous vide en cassant sa pointe à l'intérieur du tube de chlorure de polyvinyle.

Le volume du tube de réaction est mesuré jusqu'à un repère au niveau du robinet. Les tubes capillaires d'arrivée et de départ sont étalonnés. Ceci permet d'effectuer les corrections nécessaires. Ramené aux conditions normales, ce volume donne la quantité de chlorure de bore entrant en réaction.

Réaction :

On raccorde le réservoir de BCl_3 en (2) et on fait le vide par (1), le robinet en (3) étant ouvert. La pointe de la tubulure est cassée et l'appareil rempli de BCl_3. On refait alors le vide en refroidissant l'ampoule de chlorure de bore dans le mélange neige carbonique —acétone afin de purger l'appareil des traces d'air présent puis on laisse l'appareil se remplir une deuxième fois de BCl_3 gazeux. Lors de ce dernier remplissage, on a soin de ne pas laisser s'abaisser le niveau du mercure en-dessous du robinet afin d'éviter la réaction du chlorure de bore avec la graisse ce qui fausserait les résultats. On scelle en (1) et (2), laisse l'équilibre thermique s'établir et on mesure le niveau de la colonne de mercure en(3).

Le tube à réaction est alors refroidi dans le mélange neige carbonique - acétone de façon à condenser le chlorure de bore dans le fond. Le courant d'ammoniac est introduit par la tubulure (1) de façon très ménagée. Celui-ci a été séché très soigneusement par passage successif dans trois

colonnes sécheuses remplies respectivement de chaux sodée calcinée, d'amidure de sodium sur des billes de verre et de sodium distillé sur des copeaux de magnésium.

Décomposition :

Une fois la réaction terminée, le tube laboratoire contenant un excès d'ammoniac est introduit dans un thermostat à basse température afin d'étudier le dégagement d'ammoniac.

Le thermostat est constitué par un récipient contenant de l'alcool et plongeant dans le mélange neige carbonique-acétone, lui-même contenu dans un vase Dewar. Le réglage grossier de la température est obtenu en plongeant plus ou moins le récipient dans le mélange réfrigérant, ceci grâce à une vis sur laquelle repose le Dewar. Le réglage fin est effectué par une résistance chauffante de faible puissance entourant la gaine de l'agitateur et commandée par un régulateur à couple thermoélectrique. On augmente la sensibilité du régulateur en utilisant deux couples thermoélectriques en série de façon que leurs forces électromotrices s'additionnent. La constance de la température est ainsi assurée à ± 0,5° près.

Ce thermostat permet l'étude du dégagement gazeux entre - 33°5 (point d'ébullition de l'ammoniac) et 20°. Au-dessus de 20°, le tube à réaction est chauffé dans un four électrique commandé par un régulateur identique au précédent.

La décomposition est conduite de la manière suivante :

Le mélange réactionnel est introduit dans le thermostat réglé à - 30°, à cette température l'ammoniac en excès s'évapore. On élève alors la température de 3 en 3 degrés environ de - 30° à 0°. A partir de 20°, l'ampoule est introduite dans le four réglé dont on élève la température de 50 en 50°. Après chaque dégagement, on attend 10 à 15 minutes pour s'assurer que l'équilibre est atteint ; on lit le volume et mesure la hauteur de la colonne de mercure.

Lors du chauffage dans le four électrique, le tube à réaction est placé de façon à permettre au chlorure d'ammonium de se sublimer en un anneau régulier entre le rétrécissement et la tubulure interne.

Une fois le cycle - 30 ° + 450° achevé, le tube est coupé de part et d'autre de l'anneau de chlorure d'ammonium par la méthode de la pointe chaude. On sépare ainsi le chlorure d'ammonium sublimé du résidu aminé resté dans le fond du tube.

Le chlorure d'ammonium et le résidu sont pesés et leur taux de chlore et d'azote sont respectivement déterminés par dosage.

Résultats :

Nous avons effectué une série d'essais dont les résultats sont résumés dans les tableaux ci-dessous.

La courbe de dégagement d'ammoniac en fonction de la température peut être tracée à l'aide des valeurs provenant d'un essai type ; les volumes d'ammoniac sont ramenés à 0° et 760 mm Hg. On obtient pour 2,8 moles de BCl3 engagées :

t°	- 29°5	- 26°6	- 21°5	- 15°	- 12°	- 10°	0°
$NH_3 cm^3$	0	0	13,5	24,8	24,8	24,8	590,8

t°	20°	50°	100°	150°	200°	250°	300°	350°	450°
NH_3 cm3	626,3	631,2	640,5	649,1	658,2	661	664	670,3	679

La pesée du chlorure d'ammonium sublimé et le dosage d'azote du résidu nous ont donné les valeurs suivantes :

Essai	BCl3 engagé	t° de chauff.	pesée NH4Cl	NH4Cl calculé	N/B résidu
1	2,805 mmol.	200°	/	/	4,51
2	2,795	350°	450 mg	449 mg	1,28
3	2,78	400°	445 mg	447 mg	1,26
4	2,31	450°	372,3 mg	371 mg	1,23

L'examen de la courbe tracée en fig. VI a à l'aide des valeurs ci-dessus nous permet de déterminer les domaines d'existence des différentes phases : l'amidure de bore de - 25° à 200° et l'imidure de bore de 200° à 650°. Les valeurs obtenues par dosage sont marquées par une croix.

Le passage de l'amidure à l'imidure est marqué par un léger palier entre 200° et 250°. En extrapolant linéairement on atteint le nitrure de bore aux environs de 650°.

Le poids de chlorure d'ammonium sublimé, en accord avec la quantité théorique calculée, indique qu'il ne se forme aucun composé sublimable autre que le chlorure d'ammonium.

Mais on peut concevoir que certains auteurs aient pu obtenir un produit volatil puisque en faisant agir un défaut d'ammoniac, il reste en présence du chlorure d'ammonium et du chlorure de bore qui sont susceptibles de réagir pour former le trichlorborazol qui distille dès 100°, comme nous avons pu le montrer plus loin.

REMARQUE :

La pesée du résidu après sublimation du chlorure d'ammonium nous a donné régulièrement une valeur trop élevée par rapport au poids calculé d'après le dosage d'azote. L'utilisation d'ammoniac préalablement liquéfié sur sodium a conduit aux mêmes constatations. Il faut alors admettre une attaque du verre pyrex par les composés aminés du bore. Effectivement, lorsqu'on effectue la réaction plusieurs fois dans le même récipient, la surface du verre est peu à peu dépolie.

Fig. VI

Action de l'ammoniac sur BCl3

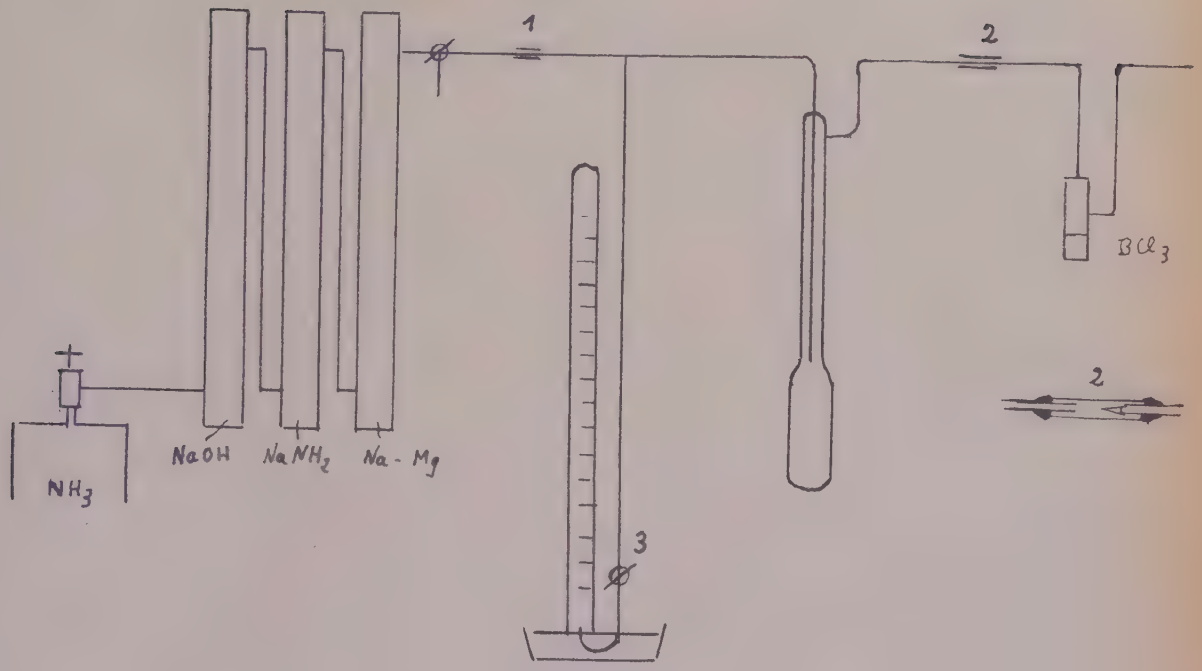
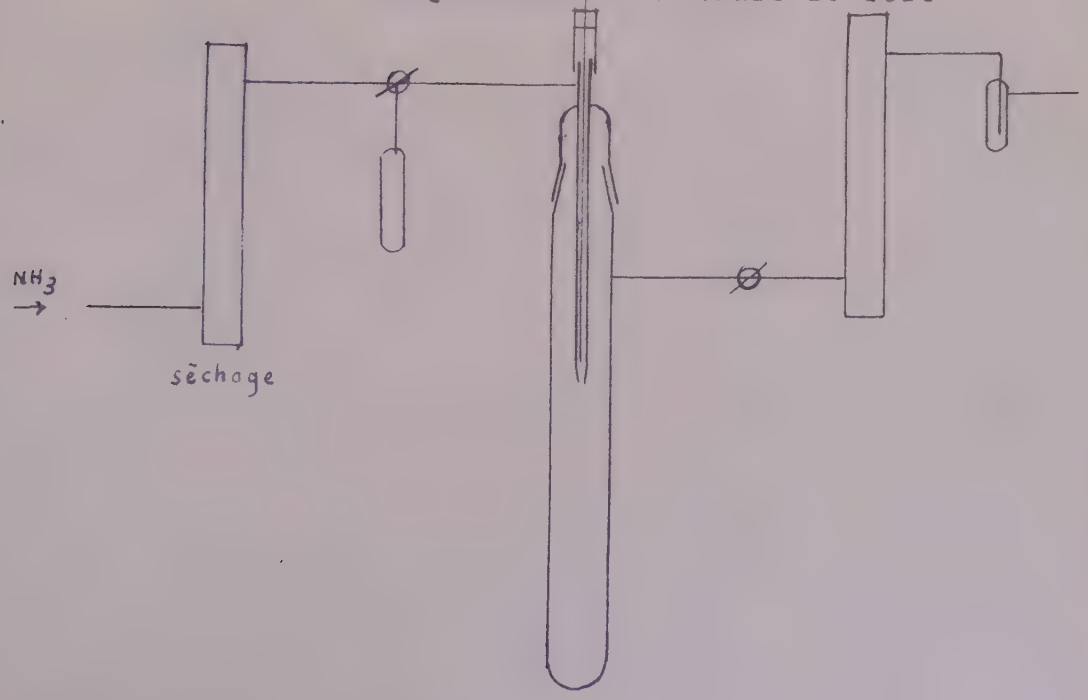


Fig. VII

Preparation du nitrure de bore



d) Préparation du nitrure de bore

L'action de l'ammoniac sur le chlorure de bore en vue de la préparation du nitrure de bore a été utilisée pour la première fois par MARTIUS en 1859. Cette préparation a été reprise en 1921 par MEYER et ZAPPNER qui ont décrit un appareil permettant de faire passer les deux gaz dans un tube de silice chauffé graduellement de 500° à 1000°. L'appareillage décrit par ces auteurs nécessitant de longues mises au point, nous avons recouru à une méthode simplifiée.

Il n'est pas nécessaire lors de cette préparation, de passer par tous les composés intermédiaires en opérant à très basse température. En faisant agir l'ammoniac gazeux sur le chlorure de bore liquide maintenu à 0°, on obtient un mélange d'amidure et d'immidure de bore qui par calcination conduit au nitrure.

Les composés aminés étánt très sensibles à l'humidité atmosphériques, on ne peut pas les transvaser à l'air pour leur faire subir la calcination ; on est alors amené à les chauffer au moins partiellement dans le tube de préparation à 500-600°.

Appareillage : (fig. VII)

Le nitrure de bore préparé par cette méthode étant très volumineux, le tube à réaction en verre pyrex a un diamètre de 5 cm et une longueur de 50 cm environ. Le tube est pris assez long afin d'éviter que le chlorure d'ammonium se volatilisant pendant la calcination, ne vienne obstruer les tubulures.

Le tube central d'arrivée de l'ammoniac est muni d'un système déboucheur constitué par un fil de forte section en alliage de nickel - chrome pouvant coulisser dans la tubulure et raccordé à celle-ci par un tuyau de caoutchouc fin. Le tube de départ est relié à une colonne desséchante pour éviter l'entrée d'air humide. L'ammoniac est desséché de la manière habituelle par passage sur des colonnes séchantes de potasse, d'amidure de sodium et de sodium distillé sur magnésium.

Opération :

La préparation dans ces conditions se fait de la manière suivante : le chlorure de bore est introduit par distillation dans le tube laboratoire préalablement vidé et refroidi par le mélange neige carbonique - acétone. Le raccor-

dement de l'ampoule de chlorure de bore est faite de la manière qui a été décrite lors de l'étude de la réaction.

On fait alors arrivér très lentement un courant d'ammoniac tout en continuant à refroidir. La réaction étant exothermique, le courant d'ammoniac est réglé de manière à éviter tout échauffement trop important.

La fin de la réaction est marquée par l'arrêt du dégagement de chaleur.

Le tube est alors plongé de la moitié de sa longueur dans un four électrique qui est chauffé graduellement à 600° en quelques heures. Au moment où la température de sublimation du chlorure d'ammonium est atteinte, on fait fonctionner le déboucheur afin d'empêcher l'obstruction de la tubulure.

Après chauffage pendant 1 heure à 600°, le tube à réaction est coupé en deux sous sa partie médiane. On sépare ainsi le chlorure d'ammonium de l'imidure de bore partiellement décomposé. Ce dernier est alors recalciné pendant 2 heures en tube de silice dans un courant d'ammoniac à 1000°.

Cette méthode permet de préparer 5 à 10 grammes de nitrure de bore en une opération avec un rendement pratiquement théorique.

L'analyse donne un taux d'azote de 55,9 à 56,2 %, la valeur calculée étant de 56,4 % soit une pureté de 99 à 99,5 %.

Remarque :

Ainsi que nous l'avons déjà signalé, le tube laboratoire en verre pyrex est légèrement attaqué par les dérivés aminés du bore. Pour obtenir un nitrure très pur, on sépare le coeur du produit de la partie extérieure qui était au contact de la paroi.

Nous avons effectué quelques préparations dans un tube de silice qui ne semble pas présenter les inconvénients du pyrex, mais dans ce cas, la sublimation et la séparation du chlorure d'ammonium sans transvasement rendent la préparation plus délicate.

II Action du chlorure de bore sur le chlorure d'ammonium *

La préparation du nitrure de bore par action de l'ammoniac sur le chlorure de bore n'étant pas très pratique, nous avons trouvé une voie d'accès plus commode en faisant agir le chlorure de bore sur le chlorure d'ammonium.

Essais Préliminaires

Nous avons effectué des essais préliminaires en plaçant un échantillon de chlorure d'ammonium en atmosphère de chlorure de bore dans une ampoule de verre reliée à une burette gazométrique. En élevant progressivement la température, on constate entre 150° et 200° un dégagement important d'acide chlorhydrique (2,5 moles de HCl pour 1 mole de NH_4Cl) en même temps qu'il se dépose sur les parois froides du tube un produit cristallisé en fines aiguilles se subliment très près de son point de fusion à moins de 100°.

L'analyse de ce produit a donné la composition du trichlorborazol $(BNHCl)_3$. Celui-ci se forme donc suivant la réaction

$$3\ BCl_3 + 3\ NH_4Cl \longrightarrow (BNHCl)_3 + 9\ HCl$$

De plus grandes quantités de ce produit ont été préparées.

Préparation

L'appareillage (Fig. VIII) est constitué par un tube de verre pyrex de 3 cm de diamètre. La première moitié de ce tube contient du chlorure d'ammonium déposé sur de la laine de verre afin d'assurer un meilleur contact gaz - solide.

* Nous venions d'achever cette étude quand nous avons trouvé une publication américaine récente traitant du même sujet et qui avait échappé à notre bibliographie (n'étant pas classée sous les rubriques NH_4Cl et BCl_3 des Chemical Abstracts). Nous sommes néanmoins heureux de signaler notre complet accord avec leurs auteurs : C.A. BROWN et A.W. LAUBENGAYER (28).

La deuxième moitié du tube comporte deux étranglements entre lesquels sont soudées deux ampoules permettant de recueillir le produit. Le tube à réaction est raccordé à une ampoule de chlorure de bore dans laquelle ont fait passer un courant d'azote sec, et à la sortie à un tube condenseur permettant de recueillir l'excès de chlorure de bore.

Le chlorure de bore, entraîné par le courant d'azote passe sur le chlorure d'ammonium maintenu à 200° dans un four électrique. Le trichlorborazol se dépose en fines aiguilles à la sortie du four. Il peut être distillé à l'arrière du tube par un chauffage modéré puis coulé dans les tubes de stockage qu'on détache de l'appareil par scellement.

L'analyse des échantillons a été effectuée en suivant la même méthode que lors de l'analyse du chlorure de bore. On distille environ 500 mg de produit dans un petit tube de cerre comportant un étirement et on scelle. Le tube est pesé, puis cassé par agitation dans un ballon jaugé de 100 cm3 avec rodage, rempli d'eau. On effectue des prises d'essai pour le dosage du chlore, de l'azote et du bore. Les débris de verre provenant du tube cassé sont pesés après dosage.

L'anion chlorure est titré par une solution N/10 de nitrate d'argent en suivant la réaction par potentiométrie. La teneur en azote est déterminée par déplacement à la soude 10 N de l'ammoniac qu'on recueille dans une solution N/10 d'acide chlorhydrique.

Le bore est déterminé par la baryte N/10 en neutralisant l'acide chlorhydrique en présence de rouge de méthyle, puis l'acide borique en présence de manitol et de phénolphtaléine.

Les valeurs obtenues dans ces conditions sont les suivantes :

	calculé %	trouvé %	
bore	17,7	18,3	17,5
azote	22,8	22,5	22,0
chlore	57,9	57,2	57,5

Le trichlorborazol étant très sensible à l'hydrolyse nous avons déterminé le point de fusion en tube scellé, ce qui nous a donné une valeur de 85°.

Quelques propriétés caractéristiques

Le trichlorborazol est un solide incolore cristallisé à la température ordinaire. Il se sublime en se décomposant partiellement. Il est très sensible à l'humidité de l'air. Avec l'eau, il réagit d'une manière très brutale avec un dégagement de chaleur important pour donner de l'acide borique et du chlorure d'ammonium suivant la réaction

$$(BNHCl)_3 + 9\ H_2O \longrightarrow 3\ BO_3H_3 + 3\ NH_4Cl \text{ aqueux}$$

La décomposition thermique conduit au nitrure de bore suivant le schéma :

$$(BNHCl)_3 \longrightarrow 3\ BN + 3\ HCl$$

Ceci n'a pas pu être mis en évidence par les auteurs américains qui ont fait une étude aux rayons X le nitrure de bore ainsi formé étant amorphe.

Préparation du nitrure de bore

La préparation du nitrure de bore par action de BCl3 sur NH4Cl ne présente pas les inconvénients de la sublimation du chlorure d'ammonium. Au cours de cette réaction, il ne se forme en effet que de l'acide chlorhydrique.

Le nitrure de bore est obtenu par décomposition des vapeurs de trichlorborazol à 1000° environ.

L'appareillage (fig. IX) est constitué par un tube à réaction en verre pyrex contenant du chlorure d'ammonium chauffé à 200° et accolé à un tube de porcelaine chauffé par un four électrique à 1000°. Un filtre de tissu de verre à la sortie du four, permet de retenir le nitrure de bore.

L'opération est conduite comme précédemment. Les fours étant chauffés à leurs températures respectives, on fait passer un courant gazeux de chlorure de bore entraîné par de l'azote desoxygéné. Le trichlorborazol formé dans le premier four passe dans le deuxième four où a lieu la décomposition. Le nitrure qui se dépose en une poudre très fine à la sortie du tube de porcelaine sur le filtre, peut être recueilli après réaction.

Le nitrure de bore ainsi obtenu a une pureté de près de 100 %. Le rendement de la réaction est de 20 % environ. Cette préparation se fait avec un rendement très faible, elle présente cependant l'avantage d'une plus grande simplicité par rapport à la précédente.

Fig. VIII

Preparation du Trichlorborazol

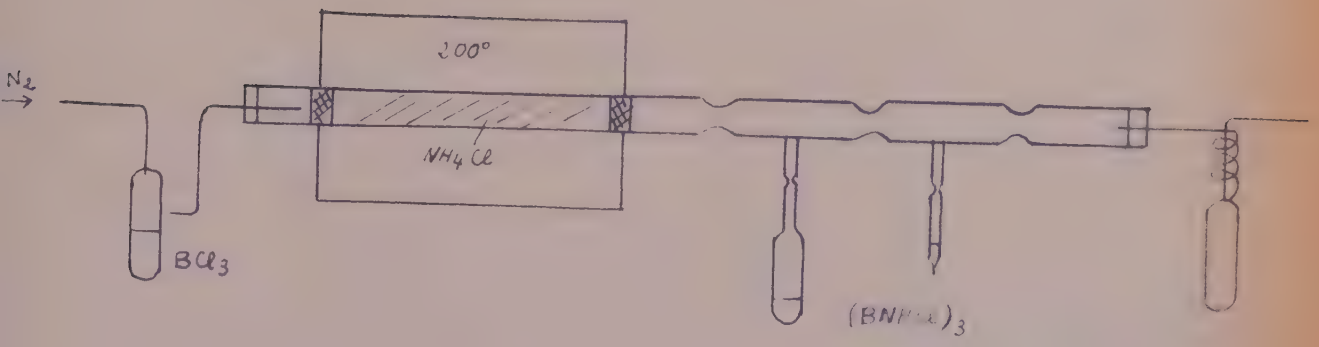
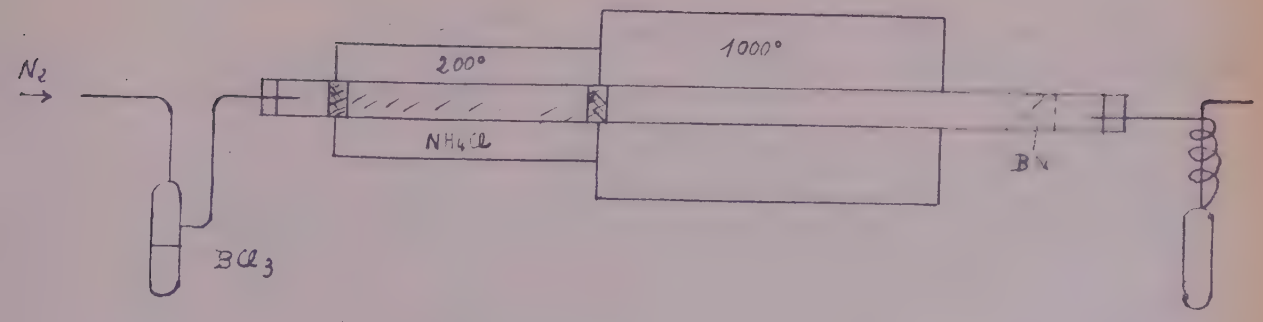


Fig. IX

Préparation du nitrure de bore



Chapitre V

Analyse, Purification et Cristallisation du nitrure de bore

I Analyse des échantillons

Une étude spectroscopique effectuée sur des échantillons préparés par les différentes méthodes décrites, a montré l'absence de toute impureté en quantité appréciable autre que l'oxygène.

L'analyse du nitrure de bore peut donc se ramener dans la plupart des cas au dosage d'azote qui se fait sous forme d'ammoniac après hydrolyse du produit.

Différentes méthodes ont été décrites dans la littérature.

DARMSTADT (29), MEYER et ZAPPNER (27) préconisent une attaque à l'acide chlorhydrique en tube scellé.

HEMPEL (31) effectue la décomposition par la vapeur d'eau au rouge.

Une autre méthode a été signalée par STAEHLER - ELBERT (8). Elle consiste à effectuer une fusion à la soude caustique à 400° ; l'ammoniac est entraîné par un courant d'hydrogène.

Un appareillage amélioré, basé sur le même principe a été décrit en 1940 par I.G. SAFRAN (32) qui opére en atmosphère humide pour activer la décomposition.

Nous avons effectué nos premières analyses par fusion à la soude en nous inspirant de ces méthodes. Mais les nombreuses préparations mises en oeuvre lors de l'étude des

réactions, nécessitaient une méthode plus simple et plus rapide. Nous avons alors mis au point un procédé à l'acide sulfurique du type Kjeldahl.

Comme l'ont montré des essais préliminaires, l'acide sulfurique concentré est capable de dissoudre le nitrure de bore amorphe après un chauffage de 1 à 3 heures suivant les échantillons. Le nitrure cristallisé, cependant, n'est pas attaqué dans ces conditions par l'acide sulfurique, même au bout de plusieurs dizaines d'heures. Il en est de même pour les autres acides courants. Mais on obtient une dissolution totale avec le mélange H_2SO_4 + HF obtenu par action de l'acide sulfurique sur un fluorure comme un fluorure de sodium.

Nous avons finalement effectué l'analyse de la manière suivante :

Une quantité pesée de 100 mg environ de nitrure de bore, très finement broyée au mortier est mélangée avec 2 g de fluorure de sodium et mise dans un grand tube à essai en verre pyrex (20 x 2,5 cm). On ajoute 10 à 20 cm3 d'acide sulfurique concentré et chauffe jusqu'à légère ébullition. On rajoute plusieurs fois du fluorure de sodium après refroidissement jusqu'à obtenir une solution limpide. Les gaz corrosifs formés sont éliminés en disposant au-dessus du tube de dissolution un entonnoir relié à une trompe d'eau. On traite la solution ainsi obtenue par la soude concentrée en excès. L'ammoniac est distillé et recueilli dans une solution d'acide chlorhydrique N/10 selon le procédé classique.

Cette méthode d'analyse est générale. Elle nous a permis d'analyser même des échantillons très bien cristallisés constitués de cristaux de l'ordre de $1\ \mathring{A} \times 0{,}03\ \mathring{A}$.

II - Purification du nitrure de bore

Les indications de la littérature concernant la pureté du nitrure de bore obtenu par les différentes méthodes de préparation font souvent défaut. Certaines sont même erronnées. Ainsi, le "Traité de Chimie Minéral" de PASCAL et les monographies de "Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie" préconisent le procédé de Wöhler, la réaction du borax avec le chlorure d'ammonium, comme méthode d'obtention des produits les plus purs.

En résumé, des expériences faites dans la première partie de ce travail, nous avons obtenu les résultats suivants :

La synthèse directe à 1600° conduit à une pureté correspondante à celle du bore engagé.

Le nitrure de bore obtenu par action du cyanure de potassium sur l'anhydride borique titre 95-96 % dans les meilleurs cas.

De même, la fusion du borax avec le chlorure d'ammonium permet d'obtenir une pureté de 95 %.

L'action du chlorure de bore sur l'ammoniac et le chlorure d'ammonium conduit à des produits titrant près de 100 %.

Le nitrure de bore obtenu par fusion contient donc toujours 4 à 5 % d'anhydride borique.

Nous avons mis en oeuvre plusieurs méthodes devant permettre de l'éliminer.

Des essais ont montré que le lavage et même l'extraction continue à l'eau et à l'alcool absolu, n'augmentent pas la pureté. L'action de l'acide fluorhydrique très dilué est également sans effet.

Il en résulte que l'anhydride borique est fortement retenu dans le nitrure de bore. Il ne s'agit vraisemblablement pas d'une absorption superficielle, mais d'une substitution d'atomes d'oxygène à des atomes d'azote à l'intérieur du réseau cristallin du nitrure.

Nous avons cependant réussi à purifier les produits par chauffage dans un courant d'ammoniac.

Comme ceci a été montré au chapitre III, la réaction a lieu dès 400°, mais on a intérêt à augmenter la température de purification. On favorise ainsi la formation du nitrure ayant une densité supérieure à celle de l'anhydride borique, ce qui permet à la réaction de progresser. D'autre part, l'anhydride borique présente une certaine volatilité aux températures élevées.

Un chauffage de quelques heures entre 900° et 1300° en tube de quartz nous a permis de purifier tous les produits obtenus par les différentes méthodes. Parmi les nombreux essais effectués, nous avons retenu quelques exemples caractéristiques qui sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Nature du BN	t°	temps de purificat.	pureté de départ	pureté finale
Cristallin	900°	7 h	95,5 %	98,5 %
-	1000°	4 h	96	99,2
Amorphe	1000°	5 h	94	99,0
-	1300°	2 h	85,5	99,5
Cristallin	2000°	1 h	97	99,0

On voit que la vitesse de purification est nettement fonction de la température à laquelle on opère puisqu'un chauffage de 1 h à 2000° suffit pour augmenter la pureté de 2,0 %.

III Cristallisation

Les différentes préparations mises en oeuvre dans les chapitres précédents nous ont conduits à deux catégories d'échantillons : les produits amorphes et les produits plus ou moins bien cristallisés. D'une manière générale, la fusion conduit à des produits cristallisés alors que l'action des halogénures de bore sur l'ammoniac et le chlorure d'ammonium permet d'obtenir un produit amorphe. Nous avons examiné différentes méthodes de cristallisation.

A) Fusion en présence d'un catalyseur.

Selon TIEDE et TOMASCHEK (33), le nitrure de bore obtenu par action du borax sur le chlorure d'ammonium présente une structure cristalline par suite de la présence dans la masse réactionnelle d'un excès de borax servant comme catalyseur de minéralisation. Le produit amorphe peut ainsi être cristallisé par fusion dans des fondants tels que B_2O_3, $Na_2B_4O_7$, NaCl, Na_2SO_4, Na_3PO_4.

Nous avons effectué un certain nombre de fusions selon ces indications.

Des échantillons de 0,5 g de nitrure de bore sont mélangés au mortier avec 5-10 g de borax, de B_2O_3 et de NaCl respectivement, puis chauffés 15 à 30 minutes à 1000° dans un creuset de platine. La masse refroidie est lavée à l'eau pour

séparer le nitrure. Celui-ci est examiné aux rayons X.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Mode de préparation	Etat crist. du BN initial	après fusion au borax	après fusion à B2O3	après fusion à NaCl
$Na_2B_4O_7 + NH_4Cl$	faibt. crist.	faibt. crist.	faibt. crist.	faibt. crist.
$NaBO_2 + NH_4Cl$	assez bien "	bien "	assez bien "	assez bien "
$B_2O_3 + KCN$	faibt. "	bien "	assez bien "	assez bien "
$BCl_3 + NH_3$	amorphe	mal "	mal crist.	mal crist.

Parmi les fondants, c'est le borax qui paraît le plus efficace. Mais comme nous le verrons par la suite, les produits obtenus à partir du nitrure amorphe ne présentent qu'une faible cristallinité. Les fusions se font d'autre part avec une perte importante de nitrure de bore - de l'ordre de 50 % - probablement par suite d'une oxydation avec départ d'azote et formation de composés du bore I ou II.

B) Calcination à haute température

Nous avons effectué des essais de cristallisation selon les indications de STOCK et BLIX (34) par simple chauffage au rouge du nitrure de bore amorphe en creuset de platine. On constate dans ces conditions, d'une part que le nitrure de bore est fortement oxydé, d'autre part que la cristallinité n'en est pas améliorée. Des essais faits à une température de 1600° en courant d'ammoniac se sont également révélés inefficaces. Il fallait opérer à température plus élevée. Les travaux de PEASE et SAFRAN (6 et 32 resp.) indiquent des températures de 2000° et 2200° respectivement pour l'amélioration de la structure de produits déjà cristallisés.

Nous avons ainsi été amenés à construire un appareillage permettant d'atteindre ces températures, et à déterminer le pouvoir émissif du nitrure de bore, qui n'a pas été mesuré à notre connaissance.

1) Détermination du pouvoir émissif du nitrure de bore.

Nous avons utilisé pour la mesure des températures un pyromètre optique monochromatique à disparition de filament.

Ces mesures étant faites avec un appareil industriel, ne donneront qu'une valeur approchée du pouvoir émissif monochromatique $\varepsilon\lambda$. La précision sera néanmoins suffisante pour des essais de cristallisation.

L'appareil de chauffage utilisé décrit au chapitre I est constitué par un enroulement en fil de tungstène contenant le nitrure de bore chauffé par rayonnement du fil incandescent. Les mesures sont effectuées sur une pastille cylindrique (d = 5 et 1 = 10 mm) comportant un trou de faible diamètre et assez profond (d = 0,5 mm profondeur 5 mm). Le pyromètre, pointé à la surface de la pastille, fournira la température de brillance S, la température vraie T étant donnée par une visée au fond du trou.

Le pouvoir émissif monochromatique déduit de la loi de Wien et de Kirchhoff est donné par la relation :

$$\mathrm{Log}_{10}\,\varepsilon\lambda = 0{,}4342\,\frac{Nhc}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{S}\right)$$

soit dans le rouge

$$\lambda = 0{,}650\,\mu$$

$$\log_{10}\varepsilon\lambda = 9555\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{S}\right)$$

T et S étant les températures absolues.

Les valeurs obtenues à 2000° sont données dans le tableau ci-dessous :

$t°_s$	S	$t°_T$	T	$\log \varepsilon\lambda$	$\varepsilon\lambda$
1790	2063	1940	2213	0,313	0,49
1860	2133	1930	2263	0,257	0,55
1780	2053	1920	2193	0,298	0,5
1890	2163	2040	2313	0,287	0,51

Nous pouvons donc donner comme valeur moyenne du pouvoir émissif du nitrure de bore dans le rouge :

$$\varepsilon\lambda = 0{,}5$$

2) Construction d'un four à hautes températures

Le dispositif décrit précédemment permet d'atteindre 2000°, mais il donne lieu à de grosses pertes de chaleur par rayonnement. Nous avons cherché à réaliser des températures

plus élevées par calorifugeage de l'enroulement.

Le four est schématisé dans la figure (X). Il est constitué par un creuset à enroulement chauffant intérieur. Le réfractaire est du nitrure de bore pressé en forme dans un moule de fer. Le chauffage est réalisé par une résistance de tungstène de 0,25 mm de diamètre enroulée en spirale à l'intérieur du creuset. Celui-ci est supporté par les arrivées de courant en fer et contenu dans un ballon de verre où circule un courant d'ammoniac sec. Le ballon est muni d'une tubulure latérale refroidie comportant une fenêtre pour les visées pyrométriques.

Les échantillons de nitrure de bore sont pressés en petites pastilles cylindriques qui sont introduites dans l'enroulement de tungstène à l'intérieur du creuset.

Ce dispositif nous a permis de chauffer des échantillons à 2100° - 2200° par intermittence. Au-dessus de cette température, le fil fond et se rompt, probablement par suite d'une réaction du tungstène avec le nitrure de bore.

Lors de ce chauffage à 2000°, nous constatons une volatilisation sensible du produit qui se manifeste par un dépôt blanc de nitrure sur les parois du ballon et par une perte de poids de l'échantillon.

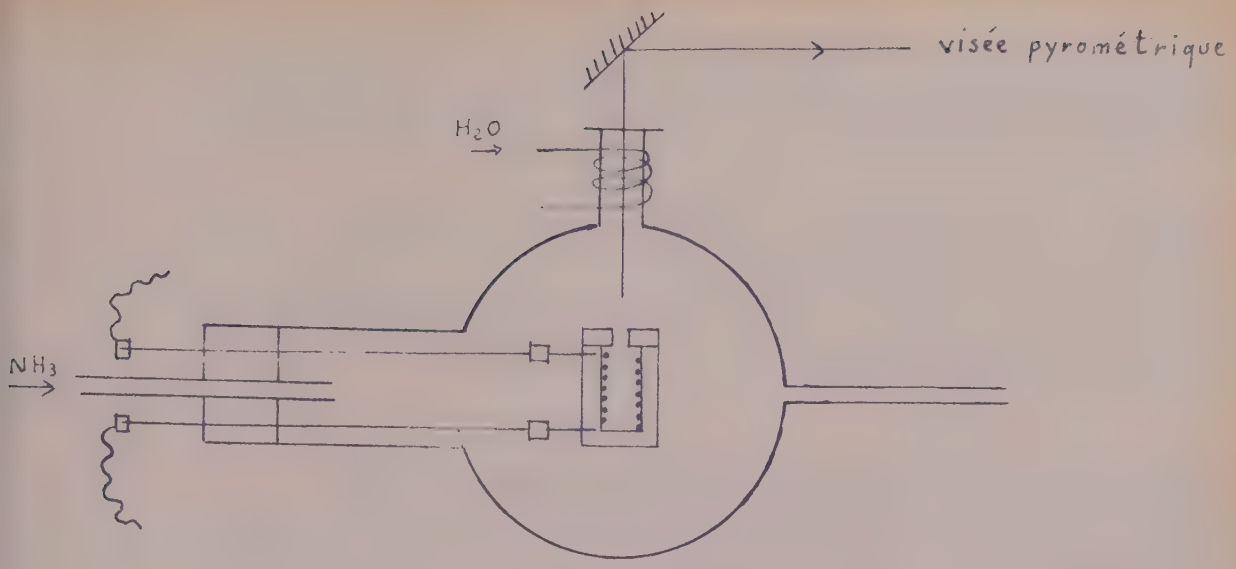
C) Etude des structures cristallines *

Les différentes méthodes de préparation mises en oeuvre et les essais de cristallisation effectués nous ont conduits à des produits de structure variable.

1) L'action des halogénures de bore sur l'ammoniac et NH_4Cl, conduit, nous l'avons vu, à un produit amorphe et indifférentiable aux rayons X. La fusion dans l'anhydride borique et le borax n'amène qu'une faible cristallisation de même qu'un chauffage de deux heures en courant d'ammoniac entre 1000° et 2000°. Ces composés donnent des spectres de réseau à deux dimensions rappelant ceux des cokes ou carbones plus ou moins graphitisés.

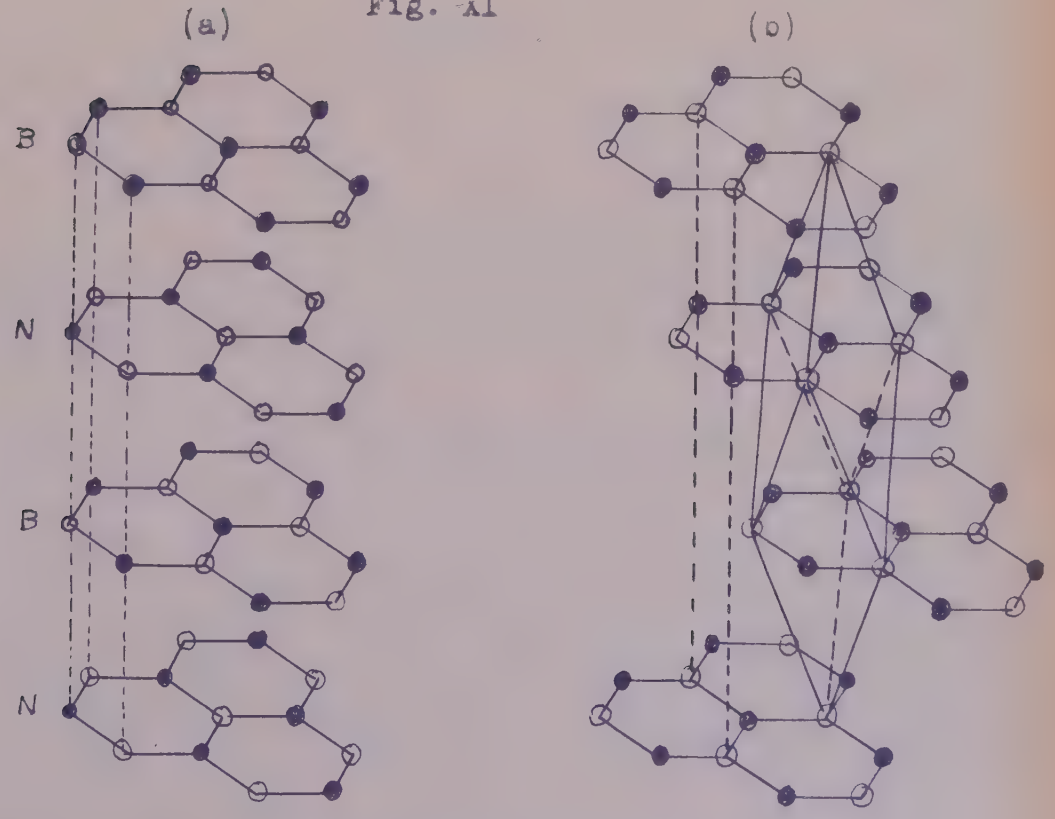
* Cette étude a été faite en collaboration avec M.P.PERIO, Ingénieur au Service de Chimie Physique du Commissariat à l'Energie Atomique que nous tenons à remercier encore pour l'aide précieuse qu'il nous a fournie en examinant nos échantillons aux rayons X.

Fig. A



Four à hautes températures

Fig. AI



Structure hexagonale (Pease)

Structure rhomboédrique

La structure est composée d'assemblages de plans hexagonaux d'une centaine d'Angströms, parallèles mais désorientés entre eux. L'extension des assemblages parallèlement à l'axe C est faible et correspond à une dizaine de plans.

On voit que la cristallisation du nitrure de bore pur est difficile. On a probablement affaire à un phénomène lent comme c'est le cas pour la graphitisation du carbone, qui peut être accéléré par un minéralisateur. On peut également émettre l'hypothèse de l'existence d'un nitrure de bore cristallisable et non-cristallisable par analogie avec les carbones.

2) La fusion des borates avec le chlorure d'ammonium permet d'obtenir la structure hexagonale décrite par PEASE (6). Selon cet auteur, le nitrure de bore est fait d'un empilement de feuillets plans dans lesquels les atomes de bore et d'azote forment les sommets d'hexagones réguliers. La variété hexagonale comporte des plans exactement superposés. On a ainsi selon des chaînes infinies et perpendiculairement aux plans hexagonaux, alternance régulière de B et N (fig. XI a). Pour nos produits, l'extension des plans varie de 300 à 600 $\mathring{A}$, l'organisation régulière entre plans allant de 100 à 300 $\mathring{A}$.

La mesure des paramètres a donné :

$a = 2,504 \pm 0,002 \mathring{A}$ $\quad$ $c = 6,674 \pm 0,005 \mathring{A}$

en accord avec PEASE.

3) La réaction du cyanure de potassium avec l'anhydride borique conduit à un produit comportant, outre la phase hexagonale ci-dessus, une phase rhomboédrique qui n'a jamais été signalée. On pouvait envisager trois genres de structures constituées respectivement :

a) soit de plans hexagonaux exactement superposés, mais disposés de telle sorte que perpendiculairement on ait des chaînes infinies BNNBNNB .... et NBBNBBN ...

b) soit de plans hexagonaux décalés les uns par rapport aux autres d'une longueur égale au côté d'un hexagone. De ce fait, le quatrième feuillet est situé exactement sous le premier, le cinquième sous le second etc... comme c'est le cas dans la variété rhomboédrique du graphite. Perpendiculairement aux plans des hexagones, les atomes étant groupés par paires, on pouvait avoir soit des paires N-N et B-B, soit des paires BN, BN.

Des mesures d'intensité des raies ont permis de montrer que la dernière structure est la bonne. Cette structure est schématisé dans la figure XI-b.

La détermination des paramètres a donné les valeurs suivantes :

$a = 2{,}504 \pm 0{,}002$ A c' rhomb. $= \frac{3}{2} c_{hex.} = 10{,}01 \pm 0{,}007$ A

Les coordonnées idéales sont alors :

B : 0 0 0 $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{2}{3}$.

N : $\frac{1}{3}\frac{2}{3}$ 0 $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}$ 0 0 $\frac{2}{3}$

Remarque : Signalons qu'une nouvelle variété allotropique du nitrure de bore a été préparée en 1957 par R.H. WENTORF (38). La forme hexagonale traitée à 1800° sous une pression de 85.000 atmosphère se transforme en une variété cubique de densité 3,45 et de dureté supérieure à celle du diamant.

D) Propriétés distinctives du nitrure de bore amorphe et du nitrure de bore cristallisé.

1) Aspect et propriétés chimiques

Le nitrure de bore amorphe se présente sous forme d'une poudre très légère dont le volume apparent est très supérieur à celui du produit cristallisé. Cette variété est particulièrement sensible aux réactifs chimiques. L'eau l'hydrolyse lentement dès la température ordinaire ce qui se manifeste par une odeur ammoniacale prononcée des échantillons conservés à l'air libre. L'acide sulfurique chaud hydrolyse entièrement ces produits au bout de quelques heures, ainsi que les solutions alcalines. Le traitement d'un échantillon dans la soude caustique 10 N à l'ébullition donne lieu à une attaque de 20 à 30 % en une demi-heure.

Le nitrure cristallisé est beaucoup plus résistant dans ces conditions. L'humidité de l'air est pratiquement sans effet. Comme nous l'avons vu lors de l'analyse, l'acide sulfurique n'est pas capable de l'hydrolyser même au bout de plusieurs dizaines d'heures d'ébullition. Il faut recourir au mélange H2SO4 + HF pour le dissoudre. La soude 10 N en dissout 1 à 2 % en 1/2 heure d'ébullition.

Entre ces comportements extrêmes se classent tous les produits plus ou moins bien cristallisés. Nous avons cherché quelles autres propriétés pouvaient caractériser le nitrure cristallisé.

2) Luminescence

Certains échantillons de nitrure de bore, portés dans la flamme d'un bec de gaz, présentent une belle luminescence bleue ou verte, variable suivant leur provenance.

Selon une étude de TIEDE et TOMASCHEK (33), seuls sont luminescents les produits cristallisés contenant de faibles traces de carbone. On disposerait donc d'un moyen d'apprécier la cristallinité d'un produit.

Nous avons pu constater cependant au cours de ce travail que les produits d'unepureté supérieure à 99 % ne sont pas luminescents. Il suffit d'autre part d'une faible structure cristalline à deux dimensions, formée par calcination des produits amorphes au-dessus de 1000°, pour obtenir la luminescence.

On peut conclure que ce phénomène est lié à la présence dans le nitrure de bore de petites quantités d'oxygène, de traces de carbone et d'une structure cristalline même peu développée.

3) Mesures de la densité

On peut considérer comme pour le graphite, que la densité du nitrure de bore est un facteur caractéristique de son degré de cristallisation.

Diverses valeurs de la densité ont été proposées. PODSZUS (35) donne une valeur de 1,92 pour un corps compact préparé par action de l'ammoniac sur l'anhydride borique.

FRIEDRICH et SITTIG (36) opérant sur une poudre obtenue par la réaction

$$B_2O_3 + C + N_2 \longrightarrow 2\ BN + 3\ CO$$

indiquent une densité de 2,34.

Des valeurs plus précises ont été déterminées à l'aide de la méthode des liquides denses, par GOLDSCHMIDT et PEASE qui donnent respectivement 2,25 ± 0,002 et 2,29 ± 0,03 avec une valeur théorique de 2,27 selon PEASE.

La densité du nitrure de bore amorphe n'a jamais été déterminée à notre connaissance.

Nous avons fait des mesures sur les principaux produits obtenus par les différentes méthodes de préparation.

Nous avons opéré dans le toluène dont nous avons déterminé la masse spécifique dans une mesure préliminaire. Nous avons obtenu pour valeur :

$$d\,\frac{20}{4} = 0,867 \quad (\text{d littérature} = 0,8666).$$

La densité du nitrure de bore est déterminée sur des échantillons de 0,5 à 1 g d'une pureté supérieure à 99 % dans un pyknomètre de 5 cm3. Après introduction du nitrure de bore et du liquide dans le pyknomètre, on fait bouillir le toluène sous vide pendant 10 minutes afin de chasser l'air pouvant être retenu par la poudre, puis on introduit le pyknomètre dans un thermostat maintenu à 20° ± 0,05°.

On obtient dans ces conditions les valeurs indiquées dans le tableau ci-dessous :

	BN hexagonal	BN hexag. + rhomboédr.	BN amorphe
1° - $d\,\frac{20}{4}$	2,225	2,220	1,795
2° - $d\,\frac{20}{4}$	2,220	2,217	1,805
3° - $d\,\frac{20}{4}$	2,225	2,225	1,80

Le calcul des erreurs indique la prédominance des variations de températures sur les autres causes d'erreurs, ce qui se traduit par une incertitude sur la densité de 1 %. Nous pouvons donc donner comme valeur de la masse spécifique :

pour le nitrure de bore amorphe : $d\,\frac{20}{4} = 1,80 \pm 0,02$

pour le nitrure de bore cristal. : $d\,\frac{20}{4} = 2,22 \pm 0,02$

Les légères différences avec les valeurs de Goldschmidt et Pease peuvent être attribuées à une structure cristalline peu développée, à la présence de 1 % d'impuretés et, peut-être, de 3 - 5 % de nitrure amorphe formé lors de la purification des échantillons titrant 95 %.

Les mesures de densité constituent comme on peut en juger, un moyen commode pour distinguér le nitrure de bore amorphe du nitrure de bore cristallisé.

DEUXIEME PARTIE

Etude de l'absorption de quelques éléments et corps composés par le nitrure de bore

I - Introduction

L'analogie existant entre la structure cristalline du nitrure de bore et celle du graphite a été mise en évidence pour la première fois par HASSEL et BRAGER (4-5) en 1926.

Les deux corps sont constitués, comme nous l'avons vu, par un empilement de feuillets plans. Dans chaque feuillet, les atomes de carbone, soit les atomes de bore et d'azote, forment les sommets d'hexagones réguliers. Les paramètres des deux structures indiquent des dimensions très voisines. On a ainsi :

pour le graphite : a = 2,456 Å c = 6,696 Å
pour le nitrure de bore : a = 2,504 Å c = 6,661 Å

Les distances entre atomes sont respectivement : 1,42 Å et 1,45 Å.

Nous avons pu montrer en plus, dans la première partie de ce travail, que le nitrure de bore présente une variété rhomboédrique en parfaite analogie avec la structure du graphite β.

Les configurations électroniques des deux corps diffèrent cependant notablement.

Pour le graphite, chaque atome de carbone met trois de ses électrons en commun avec les trois atomes voisins respectivement. Il reste donc un électron célibataire qui s'unit avec un autre électron des trois atomes voisins pour former une double liaison en résonance entre trois positions. Il y a finalement résonance dans tout le feuillet et "délocalisation" des électrons.

Dans le cas du nitrure de bore, l'atome d'azote possédant 5 électrons périphériques, et l'atome de bore 3, la mise en commun d'un électron d'un atome avec chacun de ses trois voisins, donne lieu à la formation de couches périphériques saturées d'un octet et d'un sextet. Le bore possède donc un case quantique p vide. D'après une étude de PEASE (6), l'existence de doubles liaisons dans les macromolécules de nitrure de bore est peu probable.

Cette différence explique le fait que le graphite est conducteur et absorbe la lumière, le nitrure de bore isolant et blanc.

Alors que les divers atomes d'un même plan sont liés entre eux par des liaisons covalentes, les feuillets, distants de 3,3 Å sont unis par des forces de Van der Waals de cohésion relativement faibles, ce qui explique les propriétés lubrifiantes du graphite qu'on retrouve dans le nitrure de bore, et la possibilité d'attaque de ce composé par certains réactifs dont les molécules s'introduisent entre les plans pour former les composés d'insertion.

L'étude du comportement chimique du nitrure de bore vis-à-vis des éléments et des corps composés, par analogie avec le graphite, présente un intérêt évident.

Des indications qualitatives sur l'insertion sont données par le gonflement et l'écartement des feuillets du graphite lorsqu'il est mis en présence des atomes ou molécules capables de s'insérer. Certains auteurs ont aussi utilisés les variations de la susceptibilité magnétique ou de résistance électrique du graphite. La diffraction des Rayons X ou la construction d'isothermes ou d'isobares d'absorption donne des renseignements précis.

II - PRINCIPE DES MESURES

Les composés d'insertion peuvent être mis en évidence par le tracé des courbes d'absorption isobares obtenues par exemple selon une technique due à A. HEROLD (37).

Graphite + K

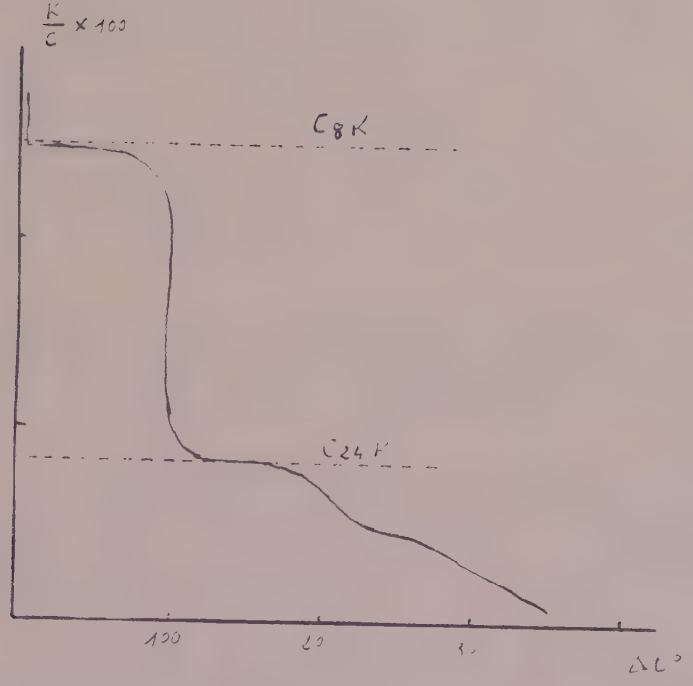


Fig XIII

Graphite + Br2

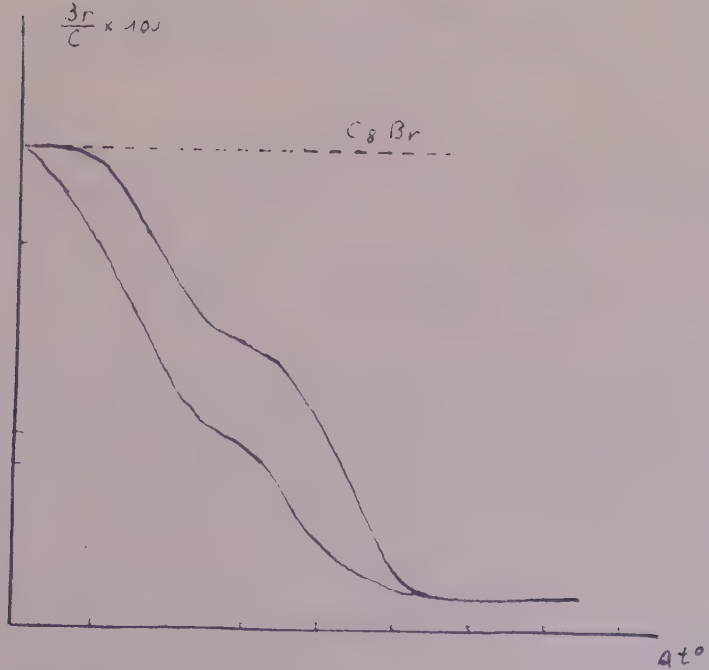


Fig XIV

Le nitrure de bore est introduit en présence du corps à étudier dans un tube scellé sous vide, comprenant deux boules ou deux parties maintenues respectivement à température définie constante. La partie froide contient le liquide à étudier à une température t_1 invariable durant toute l'expérience ; il règne alors dans le tube la tension de vapeur du corps à la température t_1. L'autre partie contenant le nitrure de bore est maintenue à une température t_2 supérieure à t_1. On établit alors la courbe d'absorption isobare en déterminant la quantité de produit retenue à l'équilibre pour chaque valeur de $t = t_2 - t_1$.

Les figures XIII et XIV indiquent deux tupes de courbes établies par A. HERCLD relatives aux systèmes graphite-potassium et graphite-brome, permettant de mettre en évidence les composés C_8K, $C_{24}K$ et C_8Br respectivement.

Le diagramme graphite-potassium a été établi par une méthode discontinue consistant à construire un tube à deux boules pour chaque point de la courbe, la quantité de potassium retenue à l'équilibre étant déterminée après détachement de la boule contenant le graphite.

Dans le cas du nitrure de bore, nous avons mis au point un appareillage permettant d'établir la courbe d'absorption à l'aide d'un seul échantillon.

III - Technique Expérimentale

Nous avons mis en oeuvre deux types d'appareils adaptés respectivement aux produits liquides et solides à la température ordinaire.

a) Méthode du tube capillaire

L'appareil schématisé dans la figure XV est constitué par un tube à deux branches dont l'une contient le nitrure de bore et l'autre le liquide dans un tube capillaire étalonné. Le tube est scellé sous vide après que le liquide ait été mis en contact avec le nitrure de bore pour chasser les gaz occlus.

Fig XV

Méthode du tube capillaire

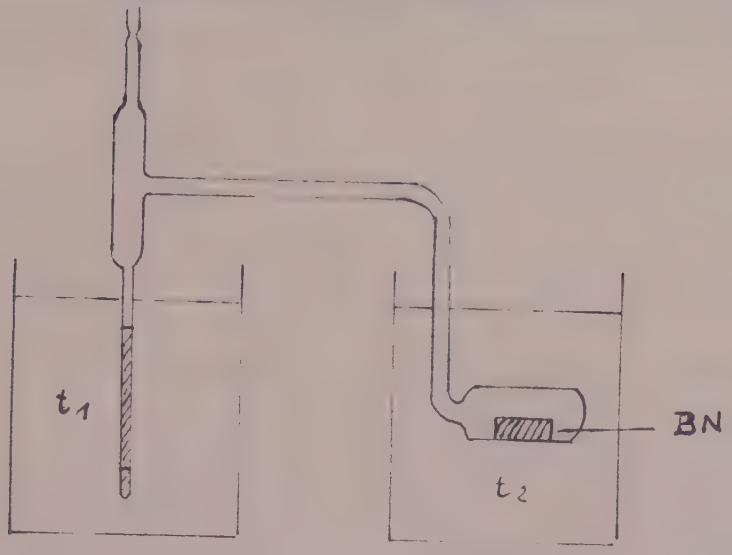
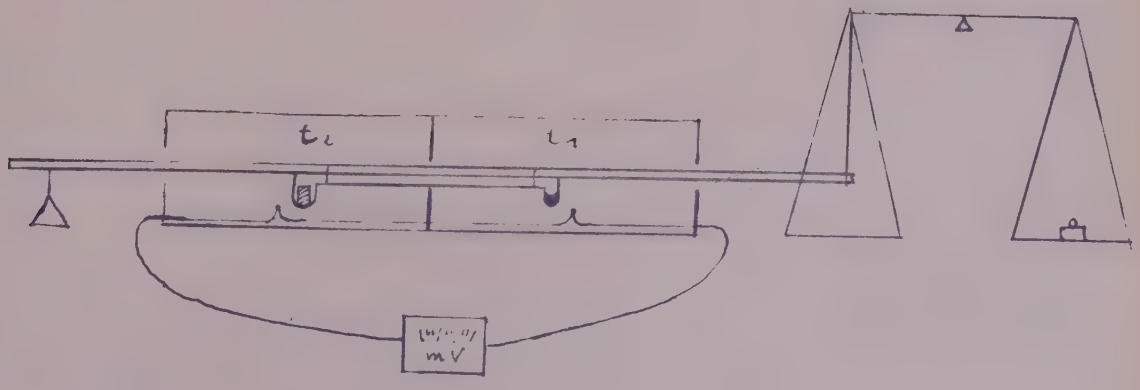


Fig XVI

Thermobalance différentielle



Le tube capillaire est introduit dans un thermostat à eau maintenu à une température t_1 inférieure à l'ambiance. On évite ainsi les condensations hors du tube capillaire. La deuxième branche contenant le nitrure de bore est introduite dans un second thermostat dont on fait varier la température t_2.

Les mesures se font de la manière suivante : on détermine pour différentes valeurs de $t_2 - t_1$ la hauteur h du liquide dans le tube calibré. A la fin des mesures, on note le niveau h_c de la hauteur du liquide, on ouvre l'appareil et détermine par pesée la masse retenue dans le nitrure de bore ; on connait alors celle-ci pour chaque valeur de h.

b) Méthode de la thermobalance différentielle.

La méthode précédemment décrite est difficilement applicable aux corps ayant un point de fusion supérieur à la température ambiante. Pour établir la courbe de décomposition du système graphite-potassium, il a fallu construire un tube pour chaque point de la courbe. La possibilité d'étudier cette décomposition sur un même échantillon en une seule opération présentait un intérêt certain du point de vue pratique. L'absence d'indications sur d'éventuels composés d'insertion du nitrure de bore nécessitait une méthode d'investigation rapide.

L'appareil mis au point est schématisé dans la figure XVI.

Le tube à deux boules est suspendu à un système de levier dont l'un des points d'appui est fixe et dont l'autre est suspendu au plateau d'une balance de précision.

Un calcul simple montre que le passage d'une quantité Δ p de matière d'une boule dans l'autre est donné par la relation :

$$\Delta p = \frac{\Delta P \cdot L}{l}$$

les symboles ayant pour signification :

Δ p : variation de poids enregistrée sur le plateau de la balance ;

L : longeur du bras de levier (pris entre les points d'appui) ;

l : longueur du petit bras de levier (distance des centres des deux boules).

Le tube à deux boules a une forme particulière schématisée sur la figure, qui permet au liquide de se rassembler sans déplacement latéral. Le nitrure de bore est contenu sous forme d'une pastille dans la boule la plus grosse.

Le levier est constitué par une baguette de quartz de 100 cm de longueur dont l'une des extrémités possède un logement pour la pointe de l'aiguille constituant le point fixe. L'autre extrémité possède un crochet pour la fixation au plateau de la balance. Le tube à deux boules est maintenu solidaire de la baguette à l'aide de fils de nickel - chrome.

La baguette traverse un four comportant deux parties à température différente.

Le corps du four en tôle de fer de 2 mm a une longueur de 60 cm et une section rectangulaire étroite de 3 cm x 7 cm Des incisions transversales dans sa partie médiane diminuent la conductibilité thermique et permettent d'établir un gradient de température entre les deux parties.

Le chauffage est assuré par deux résistances indépendantes calorifugées. La température inférieure t_1 et la différence de température $t_2 - t_1$ sont maintenues constantes par deux régulateurs à couple thermoélectrique avec une précision de ± 1°.La différence de température est lue à l'aide d'un couple différentiel dont les soudures sont maintenues près des deux boules.

A l'aide de ce dispositif, on atteint une précision de 2 - 3 mg en valeur absolue sur la quantité de matière passant d'une boule dans l'autre. Il permet une étude statique et cinétique relativement rapide des différents systèmes, les points singuliers pouvant être le cas échéant précisés par l'ancienne méthode.

Nous avons effectué la mise au point de la balance en étudiant le système graphite-brome, ce qui a donné entière satisfaction.

IV - Etude de l'adsorption de quelques éléments

A titre de comparaison avec le graphite et en raison de leur volatilité et de leur grande activité chimique, nous avons choisi les halogènes et les métaux alcalins. Nous avons étudié successivement l'adsorption du chlore, du brome, dé l'iode, du potassium et du césium.

Remarquons dès le début que le nitrure de bore au contact de l'atmosphère humide absorbe de petites quantités d'eau de l'ordre de 1 - 5 % de son poids. Les échantillons doivent donc être dégazés sous vide avant la mise en contact avec les réactifs.

A) Absorption des halogènes

1) Le chlore

La méthode utilisée est celle du tube capillaire. Le chlore, prélevé d'une bouteille est desséché par passage sur de l'anhydride phosphorique et condensé dans le tube capillaire immergé dans l'air liquide. Après avoir mis le chlore au contact du nitrure de bore, l'appareil est scellé sous le vide de la pompe à eau et introduit dans le thermostat où est effectué le cycle.

La quantité résiduaire de chlore déterminée par pesée est faiblement retenue et se dégage au contact de l'atmosphère.

Les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau ci-dessous :

t_1	$\Delta t°$	T	$\frac{1}{T} 10^3$	m(mg)	m (%)	- log m.10^3
15	2°5	290,5	344	266	31,2	0,575
15°	5°	293	342	200	23,4	0,698
15°	10°	298	336	141	16,5	0,850
15°	17°5	305,5	328	106	12,4	0,970
15°	26°	314	319	94	11	1,027
15°	38°5	326,5	306	75	8,8	1,125
15°	44°5	322,5	301	70	8,2	1,155
15°	58°	346	289	53	6,2	1,275
15°	72°5	360,5	277	41	4,7	1,387
15°	85°	373	268	36	4,2	1,443
15°	97°	385	260	22	2,5	1,658

En portant la différence de température Δt en abscisse et la masse m de chlore retenu en ordonnée, on obtient une courbe classique d'adsorption physique représentée dans la figure XVII. Cette courbe ne permet pas de mettre en évidence de

BN + Cl_2

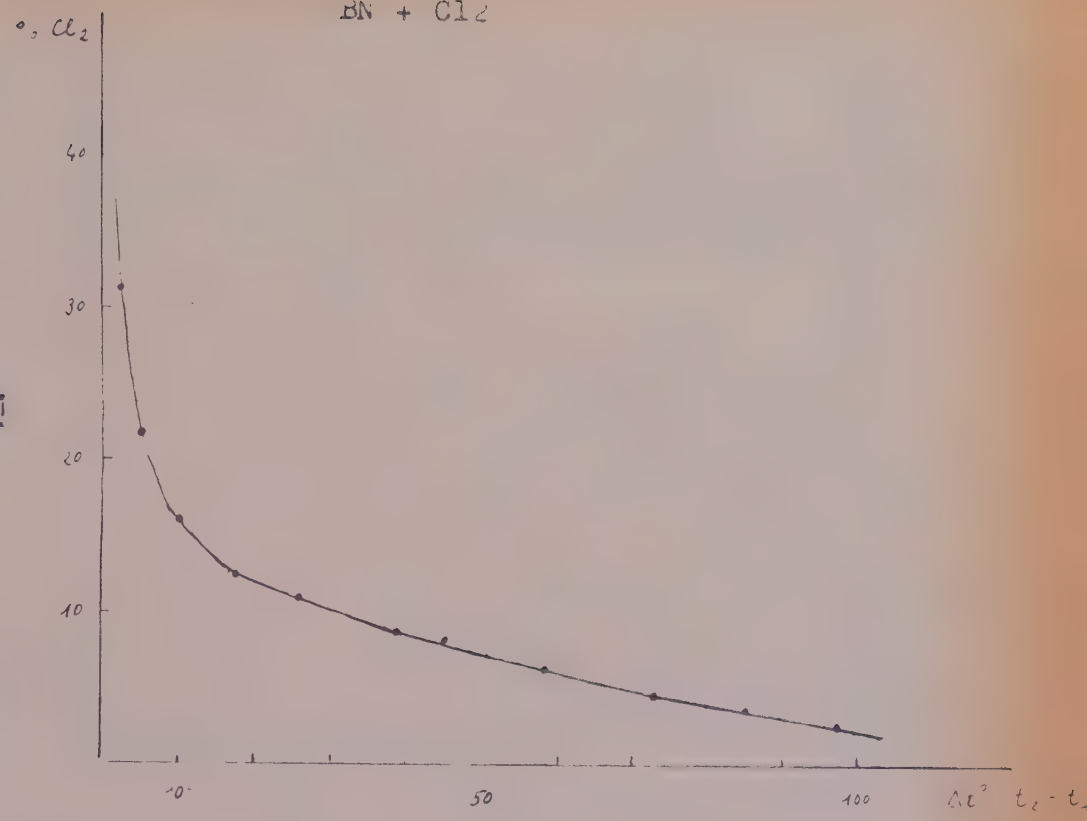


Fig. XVII

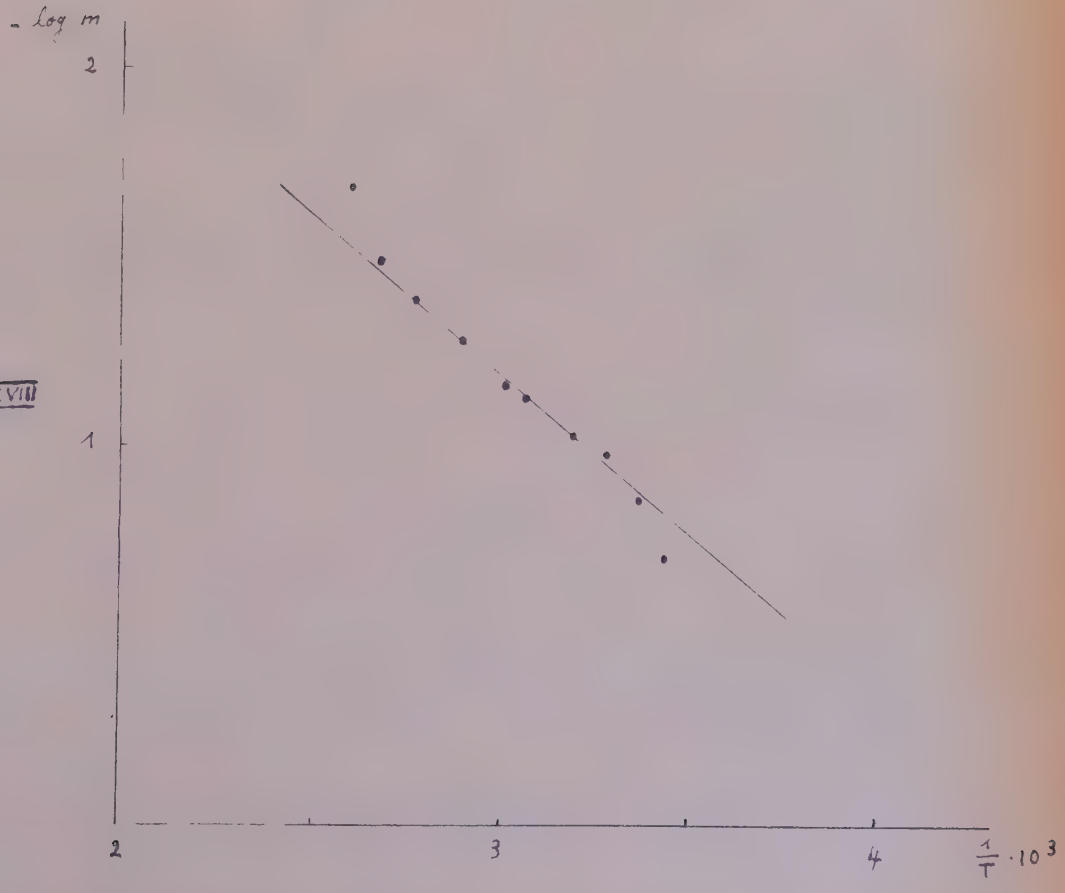


Fig. XVIII

composés entre le nitrure de bore et le chlore.

Le tracé de la courbe log m = f(1/T) (fig. XVIII) permet de déterminer une valeur moyenne de la chaleur d'adsorption du chlore à l'aide de la relation de Van't Hoff :

$$d \log K = \frac{c}{RT^2} \cdot dT$$

$$\text{soit : } \frac{d \ln m}{d (1/T)} = - \frac{c}{R}$$

en posant : $Y = \log m$ et $X = 1/T$ $\quad q = - \frac{1,985}{0,4343} \cdot \frac{dY}{dX}$

La pente de la courbe a pour valeur moyenne $\frac{dY}{dX} = 920$ correspondant à une chaleur d'adsorption entre 30° et 100° de q = 4,1 kcal/mole. Cette valeur est voisine de la chaleur de vaporisation calculée à partir de la courbe de tension de vapeur du chlore par Pellaton (39) qui donne

$$L_{30°} = 3,8 \text{ kcal/mole.}$$

2) Le brome.

Nous avons effectué avec le brome une étude analogue à la précédente à l'aide de la méthode du tube capillaire.

Nous avons fait agir du brome pur "Prolabo" successivement sur le nitrure de bore amorphe préparé par action de l'ammoniac sur le chlorure de bore et sur le nitrure cristallisé préparé par action du cyanure de potassium sur l'anhydride borique.

Les résultats sont résumés dans les tableaux ci-dessous.

a) Nitrure de bore amorphe

cf. tableau des valeurs page 60.

Ces valeurs sont portées sur le diagramme de la figure XIX. Le tracé de la courbe log m = f (1/T) donne une pente $\frac{dY}{dX} = 1040$, soit une chaleur d'adsorption moyenne entre 30 et 75 ° de :

$$q = 4,7 \text{ kcal/mole.}$$

t_1	t°	T	$\frac{1}{T} 10^3$	m(mg)	m (%)	- log m . 10^3
15°	0			1097	248	
-	3°	291	344	530	120,5	0,275
-	6°5	294,5	340	314	71,2	0,503
-	15°7	303,7	330	182	41,2	0,740
-	25°5	313,5	319	147,5	33,4	0,831
-	29°5	319,5	315	125,5	28,4	0,913
-	34°5	322,5	310	109	24,7	0,962
-	45°5	333,5	301	92	20,8	1,036
-	59°	347	288	67,5	15,3	1,171
-	80°	368	272	53,7	12,2	1,270

b) Nitrure de bore cristallisé

t_1	t°	T	$\frac{1}{T} 10^3$	m(mg)	m (%)	- log m . 10^3
15°	0			940	104,5	
-	2°5	290,5	3,44	270	30	0,568
-	5°9	293,9	3,40	201	22,3	0,697
-	14°5	302,5	3,31	100	11	1,00
-	26°2	314	3,19	68,5	7,5	1,164
-	29°	317	3,15	61,2	6,8	1,213
-	34°5	322,5	3,10	52,7	5,8	1,278
-	46°5	334,5	2,99	32	3,5	1,494
-	53°6	341,6	2,93	26,4	2,9	1,585
-	65°8	353,8	2,83	21	2,3	1,678

La figure XIX_2 donne le diagramme d'adsorption isobare correspondant.

Le tracé de la courbe de la figure XX_2 permet de calculer la chaleur d'adsorption moyenne entre 30° et 70°. On obtient :

$$\frac{dY}{dX} = 1540 \quad \text{et} \quad q = 6,9 \text{ kcal/mole.}$$

La chaleur de vaporisation déterminée à partir de la courbe de tension du brome est :

$$L_{58°} = 7,27 \text{ kcal/mole (40).}$$

Cette étude de l'action du brome donne des diagrammes ne présentant pas les accidents caractéristiques d'une absorption chimique. Elle montre que la capacité d'adsorption du

Fig. XIX

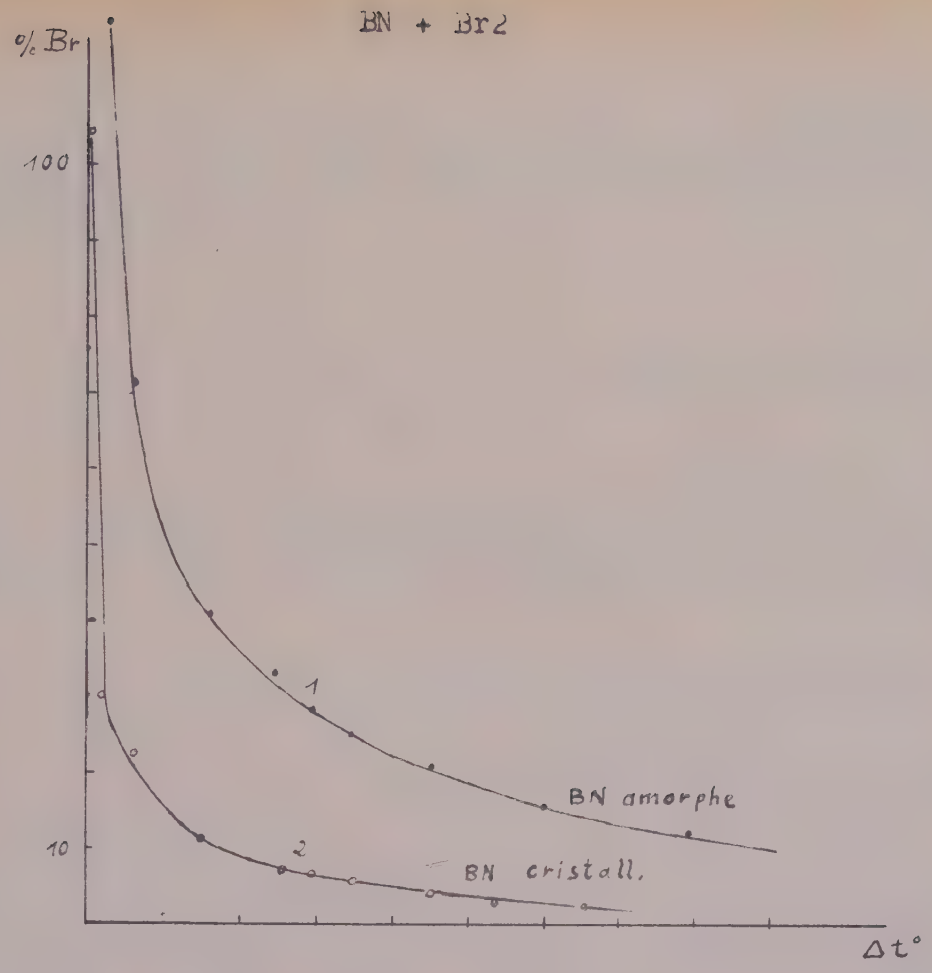
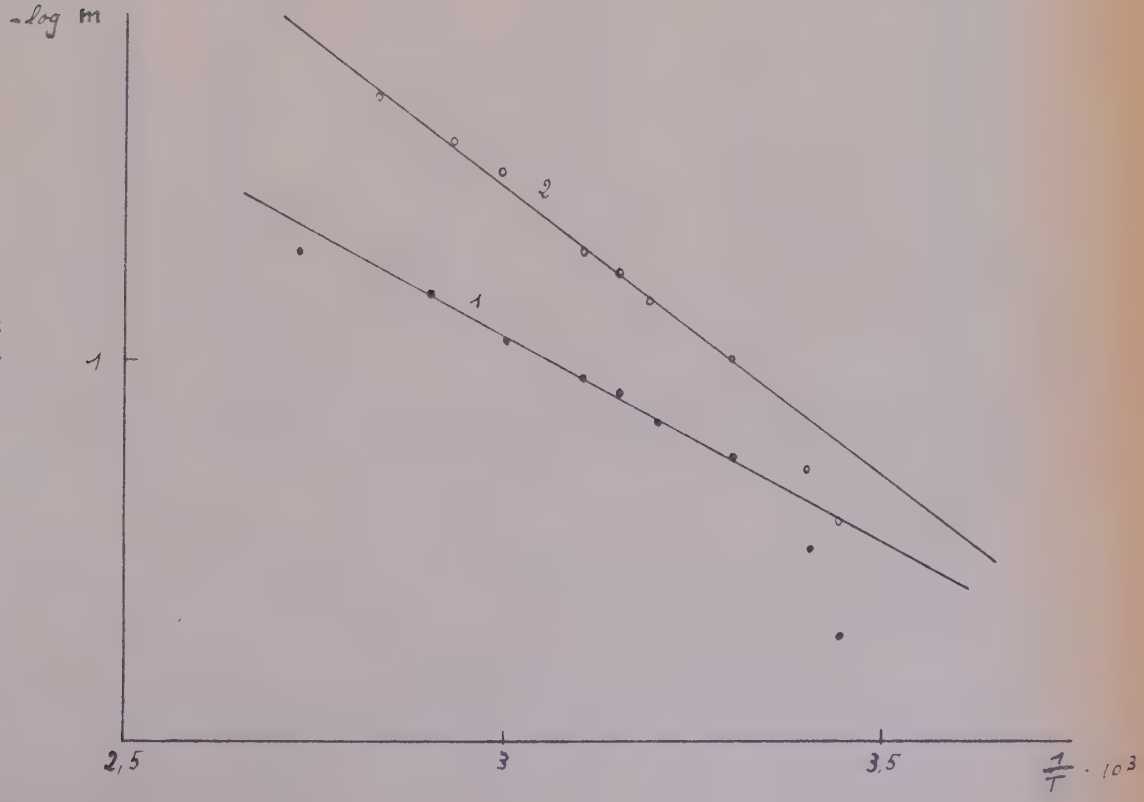


Fig. XX



nitrure de bore amorphe est supérieure à celle du nitrure cristallisé. Les valeurs différentes de la chaleur d'adsorption indiquent cependant une affinité plus grande du nitrure cristallisé pour le brome.

c) L'iode

L'iode ayant un point de fusion de 114°, nous avons effectué l'étude de l'adsorption à la thermobalance différentielle décrite précédemment.

On engage 1 g de nitrure de bore pressé en pastille qu'on introduit dans la boule la plus grosse et 1 g d'iode. On scelle le tube et chauffe les deux corps en présence, puis on rouvre le tube, fait le vide à la pompe à palette et scelle à nouveau.

Le tube ainsi préparé est fixé au levier de la thermobalance dans laquelle on effectue le cycle.

Les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau ci-dessous :

$t_1°$	Δ t°	$\frac{1}{T} . 10^3$	m (mg)	m (%)	- log m. 10^3
150°	3°5	234	364	42,1	0,439
150°	8°7	232	205,5	23,7	0,687
150°	13°7	229	123,5	14,3	0,908
150°	19°	226	97,5	12,3	1,011
150°	24°	224	72,7	8,4	1,138
150°	29°	221,5	64	7,4	1,193
150°	40°	216	31,8	3,7	1,497
150°	51°	211	30,5	3,5	1,514
150°	62°5	206	19,0	2,2	1,712
150°	73°	202	15,7	1,8	1,804
150°	82°5	198	12	1,4	1,921

Les figures XXI et XXII représentent le tracé des courbes correspondantes qui ne permettent pas de mettre en évidence de composés définis entre l'iode et le nitrure de bore.

La pente de la courbe log m = f(1/T) a pour valeur $\frac{dY}{dX} = 3300$. On en déduit :

$$q = 15 \text{ kcal/mole}$$
$$(L_{liqu} = 10,5 \text{ kcal/mole (41)})$$

Fig. XXI

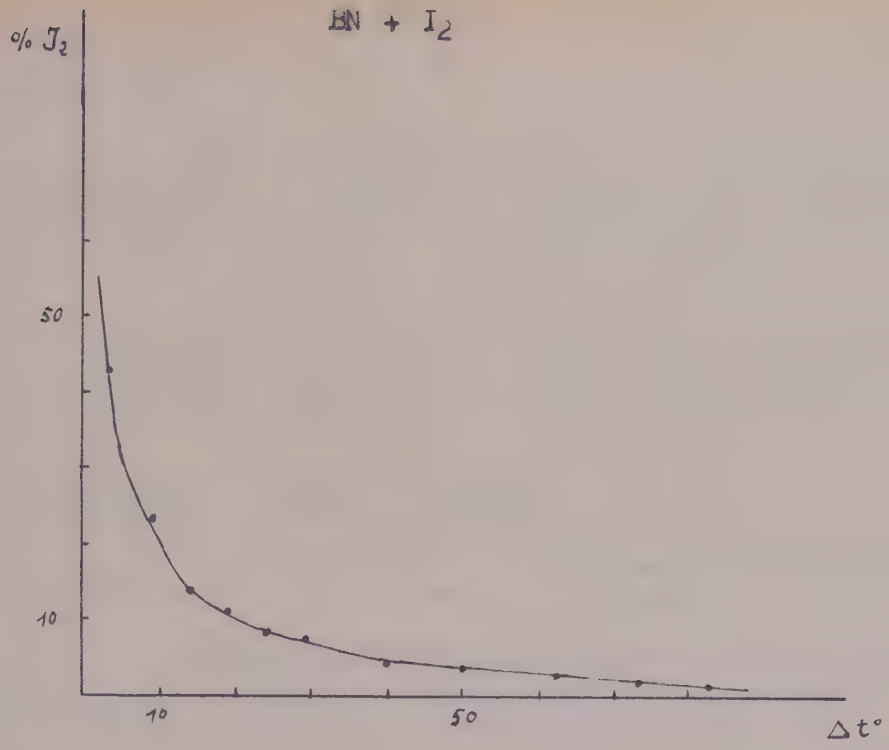
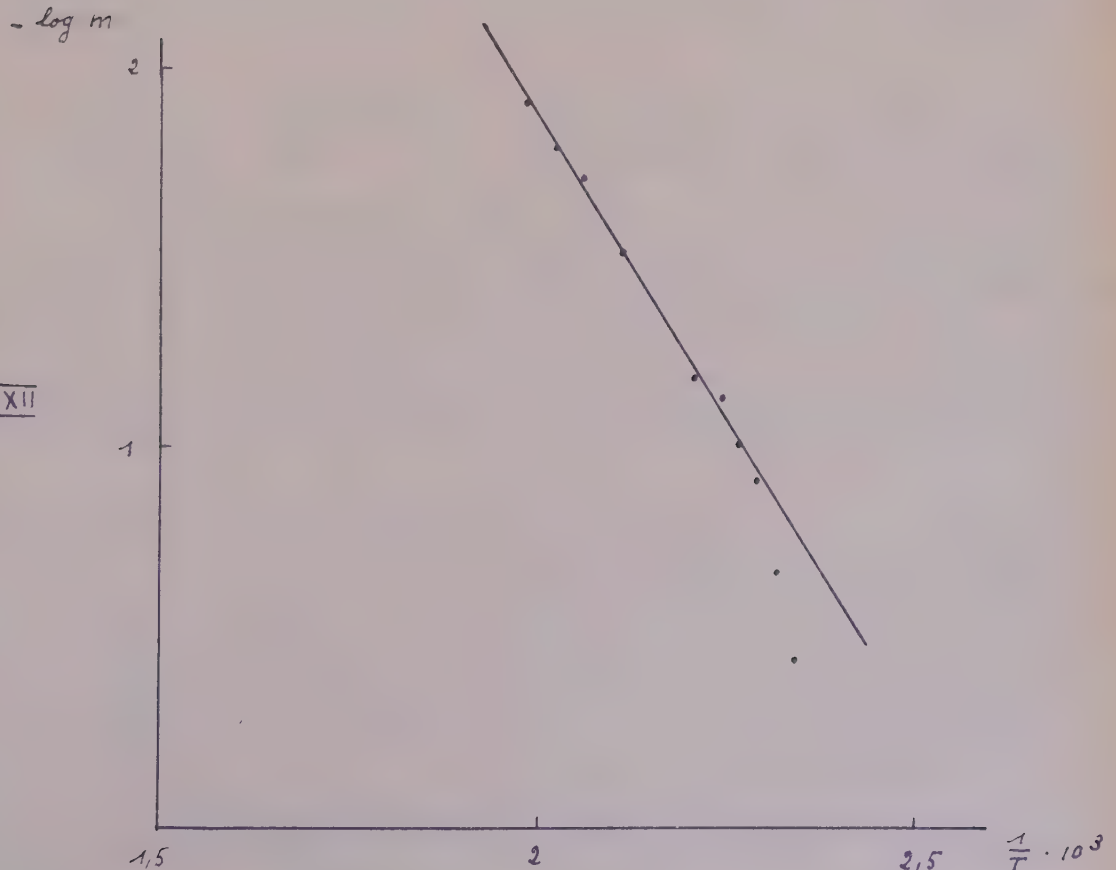


Fig. XXII



Remarques :

1) les différentes isobares tracées représentent les isobares de désorption. Nous avons vérifié pour tous les essais que les courbes d'adsorption et de désorption sont pratiquement confondues dans le cas des halogènes.

2) les chaleurs d'adsorption déterminées sont des valeurs moyennes. Nous n'avons pas cherché à étudier l'influence de la quantité de gaz absorbé sur la chaleur d'adsorption qui aurait nécessité une méthode d'étude différente. Tel n'était pas le but de ce travail.

B) Adsorption des métaux alcalins

Nous avons effectué des essais analogues aux précédents avec le potassium et le césium.

Les métaux alcalins ont été préparés par la méthode classique de HACKSPILL, en réduisant les chlorures correspondants par le calcium métallique dans le vide.

Le métal obtenu est introduit par distillation dans le tube à deux boules contenant une pastille de nitrure de bore . On fait couler le métal alcalin sur la pastille, puis on scelle le tube sous un vide de 10-2 mm Hg.

Contrairement à ce qu'on a observé dans le cas du graphite, la pastille de nitrure de bore est inaltérée en présence de métal alcalin et on n'observe aucun gonflement.

En présence d'un excès de métal retenu par capillarité, le nitrure a une couleur argentée dans le cas du potassium et dorée dans le cas du césium. Les produits d'adsorption des deux métaux ont une couleur bleu-noire.

Les cycles ont été effectués à la thermobalance selon la méthode habituelle. On obtient dans ce cas les valeurs suivantes.

a) Potassium

Quantité de BN engagée : 935 mg $t_1°$ = 300°

$\Delta t°$	1°	3°7	7°5	17°5	25°	35°	13°7	10°	5°	3°	0,5
m (mg)	187	104	60	43	37	37	46,5	47	58	108	184
m (%)	20	11,1	6,4	4,6	4	4	5	5,0	6,2	11,5	19,7

b) Césium

Quantité de BN engagé : 895 mg $t_1°$ = 250°

t°	2°5	5°	10°	15°	22°5	35°	45°	57°	65°
m (mg)	406	347	225	145	98	90	76	72	63
m (%)	45,4	38,8	25,1	16,2	10,9	10	8,5	8,1	7,1

76°	31°	17°5	10°	7°5	2°5
58	76	91	106	135,5	247
6,45	8,5	10,1	11,8	15,1	27,6

Le tracé des courbes correspondantes des figures XXIII et XXIV montrent que le césium est adsorbé en quantité nettement plus importante que le potassium.

Contrairement à ce qu'on a observé dans le cas des halogènes, les courbes d'adsorption et de désorption présentent un cycle d'hystérésis analogue à ce qu'on observe dans le cas du système graphite - brome.

V - Adsorption des corps composés

Nous avons effectué une étude qualitative sur différents corps composés liquides qui sont : l'ammoniac NH_3, l'anhydride sulfureux SO_2, le chlorure de bore BCl_3, le chlorure d'arsenic $AsCl_3$ et le chlorure mercurique $HgCl_2$.

Les courbes d'adsorption isobares correspondantes obtenues soit par la méthode du tube capillaire soit à l'aide de la thermobalance sont analogues aux précédentes et ne présentent pas d'accidents caractéristiques attribuables à des composés définis.

Signalons cependant une étude de R.C. CROFT (42) qui a préparé des composés de $AlCl_3$ et $FeCl_3$ à 13 % et 10,6 % avec le nitrure de bore par chauffage des chlorures en tube scellé à 250° et 400° respectivement puis lavage à l'eau du produit de la réaction.

BN + K

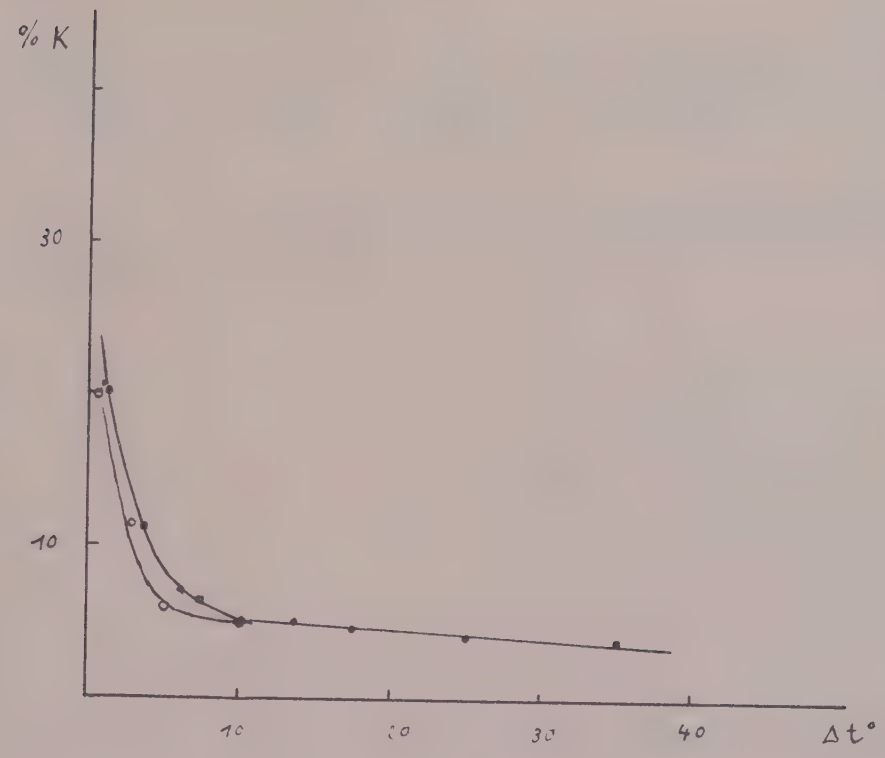


Fig. XXIII

BN + Cs

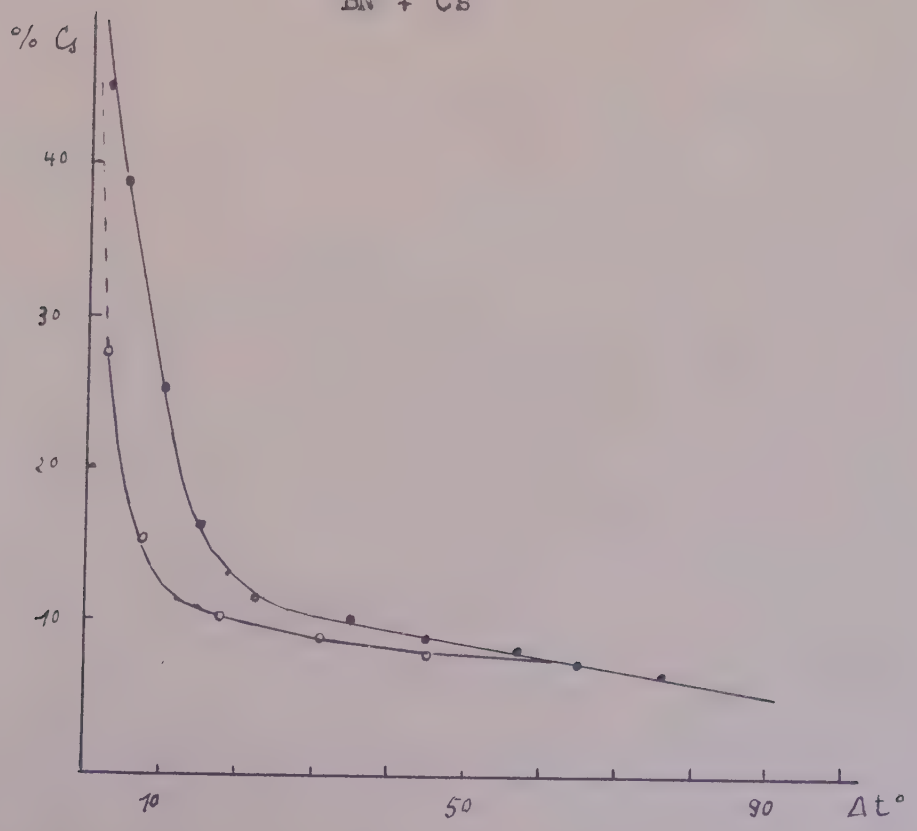


Fig. XXIV

En conclusion, ces essais permettent de mettre en évidence une remarquable différence de comportement du graphite et du nitrure de bore en présence des éléments.

Les structures cristallines de ces composés étant identiques, ce fait ne peut être attribué qu'à des différences de structure électronique.

R E S U M E

Ce travail constitue une étude des principales méthodes d'obtention, de certaines propriétés physiques et chimiques du nitrure de bore.

1° - L'étude de la synthèse directe nous a permis d'établir :

a) que la réaction de l'azote et de l'ammoniac avec le bore est catalysée par les impuretés contenues dans celui-ci ;

b) avec le bore pur, il faut atteindre une température de près de 1600° pour obtenir une réaction totale ;

2° - La fusion du cyanure de potassium avec l'anhydride borique selon BALMAIN permet d'obtenir du nitrure de bore avec un rendement moyen de 25 % et d'une pureté de 95 %. Sous vide, on atteint un rendement de 50 %. La masse réactionnelle contient des dérivés du sous-oxyde de bore B_2O_2.

3° - Nous avons établi que la température de réaction de l'ammoniac avec l'anhydride borique est de 400°.

4° - Le rendement moyen de la préparation du nitrure de bore par fusion du chlorure d'ammonium et du borax selon WOEHLER atteint près de 50 % en engageant les quantités de chlorure d'ammonium doubles de celles préconisées par WOEHLER.

L'utilisation du métaborate à la place du borax, permet d'atteindre un rendement de 70 %.

5° - Nous avons préparé le nitrure de bore par action de l'ammoniac sur le chlorure de bore :

a) la préparation du chlorure de bore a été légèrement améliorée ;

b) une colonne de distillation à reflux variable ne comportant que des joints de mercure a été construite

c) l'étude de l'action de l'ammoniac sur le chlorure de bore nous a amenés à établir la courbe de décomposition de l'amidure et de l'imidure de bore.

6° - un examen de l'action du chlorure de bore sur le chlorure d'ammonium nous a permis :

a) de confirmer une nouvelle méthode d'obtention du trichlorborazol ;

b) de montrer que la décomposition thermique de ce produit conduit au nitrure de bore ;

c) de mettre au point une méthode de préparation du nitrure de bore, basée sur cette décomposition.

7° - Nous avons effectué ensuite une méthode de l'analyse et de la purification du nitrure de bore:

a) Nous avons mis au point une méthode d'analyse simple du type Kjeldahl ;

b) les différents échantillons obtenus ont pu être purifiés par chauffage en atmosphère d'ammoniac entre 1000° et 2000°.

8° - L'étude des structures cristallines nous a amenés :

a) à déterminer une valeur approchée du pouvoir émissif monochromatique du nitrure de bore ;

b) à construire un four à résistance de tungstène permettant de dépasser 2000° ;

c) à définir la structure cristalline du nitrure de bore en fonction de son mode d'obtention ce qui a permis d'identifier une variété rhomboédrique nouvelle analogue à la structure du graphite β.

9° - Nous avons étudié quelques propriétés chimiques et physiques distinctives du nitrure de bore amorphe et cristallisé :

a) la résistance à l'hydrolyse en présence de quelques réactifs ;

b) le phénomène de luminescence ;

c) la densité pyknométrique.

10° - Nous avons effectué une étude de l'adsorption de quelques éléments ;

a) nous avons construit une thermobalance différentielle d'un domaine d'application varié utilisable en particulier dans l'étude des phénomènes d'adsorption ;

b) l'action des halogènes et des métaux alcalins sur le nitrure de bore comparativement au graphite a permis de mettre en évidence une notable différence de comportement de ces deux corps.

BIBLIOGRAPHIE

1)	W.H. BALMAIN	Jour. f. prakt. Chem.	27,	1842, 422
2)	F. WOEHLER - Ste Cl. DEVILLE	Ann. Chem.	105,	1858, 69/259
3)	V.M. GOLDSCHMIDT	Norsk Geolog.Tidsskr.	9,	1926/27, 258
4)	O. HASSEL	- id. -	9,	1926/27, 266
5)	A. BRAGER	Acta physicochim.URSS	7,	1937, 699
6)	R.S. PEASE	Acta Cristallogr.	5,	1952, 356
7)	H. MOISSAN	C.R.	114,	1895, 617
8)	A. STAEHLER, J.E. ELBERT	Berl. Ber.	46,	1913, 2060
9)	R. LORENZ - J. WOOLCOCK	Z. Anorg. Chem.	176,	1928, 289
10)	E. PODSZUS	- id. -	211,	1933, 241
11)	L. MOESER, W. EIDMANN	Berl. Ber.	35,	1902, 535
12)	F. WOEHLER	Ann. Chem.	74,	1850, 71
13)	E. TIEDE, F. BUESCHER	Berl. Ber.	53,	1920, 2208
14)	L. HACKSPILL	C.R.	180,	1925, 931
15)	E. BIESALKI	Berl. Ber.	60,	1927, 1459
16)	R.C. RAY, P.C. SINHA	J. Chem. Soc.		1941, 742
17)	E. WIBERG, W. RUSCHMANN	Berl. Ber.	70,	1937, 1393
18)	F. WOEHLER	Lieb. Ann.	74,	1850, 71
19)	L. MOESER, W. EIDMANN	Berl. Ber.	35,	1902, 535
20)	E. TIEDE, H. TOMASCHER	Z. Anorg. Chem.	147,	1925, 111
21)	L. HACKSPILL, A.P. KIEFFER	Ann. Chem.	14,	1930, 250
22)	J. GOUBEAU, H. KELLER	Z. anorg. Chem.	265,	1951, 73
23)	A. STOCK, E. KUSS	Berl. Ber.	56,	1923, 1463
24)	A. STOCK, M. BLIX	Berl. Ber.	34,	1901, 3039
25)	A. JOANNIS	C.R.	135,	1902, 1107
26)	C.A. MARTIUS	Ann. Chem.	109,	1859, 80

27)	F. MEYER, R. ZAPPNER	Berl. Ber.	54,	1921, 560
28)	C.A. LAUBENGAYER, BROWN	J. Am. Chem. Soc.	77,	1955, 3699
29)	DARMSTADT	Ann. Chem.	151,	1869, 256
31)	W. HEMPEL	Berl. Ber.	23,	1890, 3390
32)	J.G. SAFRAN	Zurnal Priklanoj Chim. U.R.S.S.	13,	1940, 1885
33)	E. TIEDE, H. TOMASCHEK	Z. Elektrochem.	29,	1923, 304
34)	A. STOCK, M. BLIX	Berl. Ber.	34,	1901, 3039
35)	E. PODSZUS	Z. angew. Chem.	30,	1917, 156
36)	E. TRIEDRICH, L. SITTIG	Z. anorg. Chem.	143,	1925, 293
37)	A. HEROLD	Bull. Soc. Chim. Fr.		1955, 999
38)	R.H. WENTORF	J. Chem. Phys.	26,	1957, 956
39)	PELLATON	J. Chem. Phys.	13,	1915, 454
40)	SCHEFFER	Rec. Trav. Chim.	45,	1926, 217
41)	P. BAXTER, HICKEY, HOLMES	J. Am. Soc.	29,	1907, 127
42)	R.C. CROFT	Austr. J. Chem.	9,	1956, 206

Thèse N° 7

JURY { MM. JACQUEMAIN, Président; PERROT, BERNARD } Assesseurs

Besançon, le 30 avril 1958

Cachet de la Faculté

Le Doyen,

F. CHATELET

Vu et permis d'imprimer

Besançon, le 2 mai 1958

Cachet du Rectorat

Le Recteur,

F. RICHARD

T h è s e N° 7

JURY { MM. JACQUEMAIN, Président
PERROT
DURNERIN } Assesseurs

Besançon, le 30 avril 1958

Cachet de la Faculté

Le Doyen,

F. CHATELET

Vu et permis d'imprimer

Besançon, le 2 mai 1958

Cachet du Recteur

Le Recteur,

F. RICHARD